

**Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis - SC**

**PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
SEMICONDUCTORAS PbS E ESTUDO DAS PROPRIEDADES
ÓTICAS NÃO-LINEARES**

**Tese submetida à
Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do grau de
Doutor em Engenharia Mecânica**

Cláudio Roberto Losekann

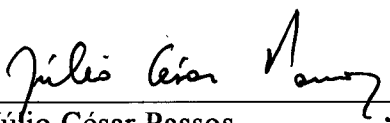
**Prof. Dr. Alexandre Lago - Orientador
UFSC**

**Prof. Dr. Oscar A. de Sanctis - Orientador
Universidad Nacional de Rosario (Argentina)**

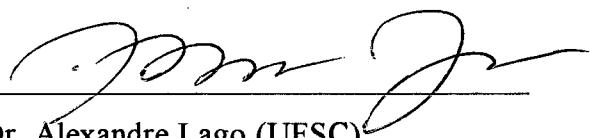
Florianópolis, Março de 1999

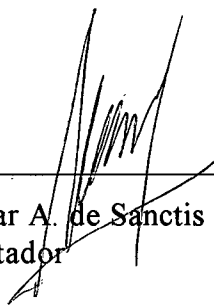
PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS SEMICONDUTORAS PbS E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓTICAS NÃO-LINEARES

**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA**

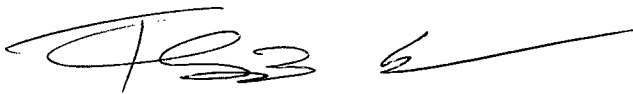

Dr. Júlio César Passos
Coordenador do CPGEM

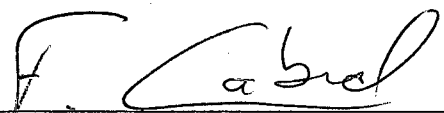
Banca examinadora:

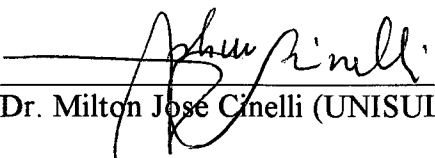

Dr. Alexandre Lago (UFSC)
Orientador


Dr. Oscar A. de Sanctis (UNR)
Coorientador


Dr. Humberto Riella (UFSC)


Dr. Flávio Horowitz (UFRGS)


Dr. Fernando Cabral (UFSC)


Dr. Milton José Cinelli (UNISUL)

DEDICATÓRIA

Esta tese dedico à Andreia, minha mulher, que esteve sempre comigo, inclusive nas horas difíceis; e as minhas filhas Mariana e Nicole.

Dedico também, aos meus pais, Luiz e Nelga, aos meus irmãos George, Milton, Débora e Tarciso.

AGRADECIMENTOS

1. A DEUS por me proteger e me conduzir a esta tese, dando-me a oportunidade de ir ao Japão para proceder a parte experimental, enfim, por me abençoar;
2. Agradecimentos especiais ao meu orientador, Dr. Alexandre Lago, que acreditou em meu trabalho e na minha capacidade de concluí-la, quando muitos desacreditavam. Por sempre estar a disposição nas discussões dos experimentos, por me compreender e me apoiar nas horas difíceis devido aos problemas pessoais. Enfim, pela magnífica orientação;
3. Agradecimentos também especiais ao coorientador, Dr. Oscar de Sanctis, por me ensinar, passo a passo, e com paciência este estudo, quando estávamos no Japão. Também, pelas colaborações a tese, pós Japão. Ao Dr. Kohei Kadono, que me indicou e permitiu o desenvolvimento deste trabalho em seu laboratório no “*Osaka National Research Institute*”. Agradeço muito por eles terem-se colocados a disposição para quaisquer dúvidas ou dados que fossem pertinentes a tese e a minha vida. A todos acima, sem dúvida, devo esta tese. “Obrigado”; “*Gracias*” e “*Domo Arigato*”;
4. A Andreia, que sempre acreditou em mim, desde que nos conhecemos. Por estar ao meu lado, muitas vezes absorvendo minhas dores, confortando-me e me incentivando para prosseguir com o doutoramento;
5. Aos amigos Eng^o Carlos Alberto Grassmann, Dr. Carlos Roberto Cauduro, M. Sc. Eduardo Furokawa, M. Sc. Valner J. Brusamarello, Eng^o Adilson de Oliveira; aos amigos; amigas e funcionários(as) do Labmat; aos professores e funcionários do CPGEM da UFSC;

6. A todos os amigos e amigas que, de forma direta ou indireta, contribuíram com meu bem-estar ou à conclusão deste trabalho;
7. A Universidade Federal de Santa Catarina e ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo;
8. Ao Ministério de Tratado e Indústria do Japão, ao JICA (Japanese International Cooperation Agency), ao ONRI (Osaka National Research Institute) e a Faculdade de Ciência e Engenharia da Universidade Nacional de Rosario (Argentina).

RESUMO

Este trabalho mostra síntese de nanopartículas de PbS estáveis com dois tamanhos distintos: $D = 17 \text{ \AA}$ e $D = 30 \text{ \AA}$ pelo método de micelas reversas, utilizando os agentes estabilizantes e controladores de superfície AES - 2,3-aminoetilaminopropiltrimetoxissilano - $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ e APS - 3-aminopropiltriethoxissilano - $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ para produção de filmes estáveis de sol-gel dopados com PbS. Este tamanho pequeno de cristal de semiconductor é de interesse na indústria de dispositivos opto-eletrônicos e em sistemas de comunicações porque envolve fenômenos quânticos que tem como uma das aplicações práticas a amplificação de sinais óticos em fibras óticas, possibilitando a eliminação de conversores eletrônicos em estações amplificadoras.

Inicialmente, é apresentada uma ampla e atualizada revisão de aspectos envolvidos na síntese e caracterização de materiais semicondutores e suas propriedades. Posteriormente é mostrado o desenvolvimento experimental da síntese de nanopartículas de PbS, produção de filmes sol-gel e a determinação de medidas físicas das amostras como: energia de banda proibida por técnica de absorção; diâmetro dos nanocristais pela técnica de raio-X; espessura dos filmes sol-gel por microscopia eletrônica de varredura; e determinação da susceptibilidade não-linear de terceira ordem - $\chi^{(3)}$ - pelo método da mistura degenerada de quatro ondas, também conhecida como conjugação de fase ótica.

Este trabalho traz uma nova frente de pesquisa no departamento de Engenharia Mecânica da UFSC que vários países desenvolvidos têm investido muitos recursos financeiros neste campo na década de 90.

ABSTRACT

This work shows how stable nanoparticles of PbS were synthesized with two different size: $D = 17 \text{ \AA}$ and $D = 30 \text{ \AA}$ by reversed micelle techniques using the amino group AES - $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ - (2aminoethylaminopropyl)trimethoxysilane and APS - 3-aminopropyltriethoxysilane - $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ as capping agents in order to stabilize and control the size of the nanoparticles to product stable sol-gel films doped by PbS. This small size of semiconductor crystal is interesting in optic-electronic device industries and communication systems because it involves various quantum phenomena. Amplification of the optical signal is of one more applicable use in optical fiber.

Initially, it is presented an extensive and actual revision of wrapped up feature in synthesis and characterization of semiconductor materials. After that, it is showed the experimental development of the PbS nanoparticle synthesis, production of sol-gel thin films and the determination of physic measurements just as: bandgap energy by absorption spectra; size of the PbS nanoparticles by X-ray diffraction; thickness of the sol-gel film by SEM; and determination of the third order non-linear susceptibility - $\chi^{(3)}$ - by degenerate four-wave mixing method.

This work brings a new research field at Department of Mechanical Engineering of the Federal University of Santa Catarina that several countries are spending a lot of money in this research field in the last years.

ÍNDICE ANALÍTICO

ÍNDICE DE FIGURAS.	XI
ÍNDICE DE TABELAS.	XVII
LISTA DE SÍMBOLOS.	XIX
LISTA DE EQUAÇÕES.	XXI
GLOSSÁRIO.	XXV

1 - INTRODUÇÃO.	1
1.1 - JUSTIFICATIVA.	3
1.2 - PONTOS HISTÓRICOS.	5
1.3 - NOVAS TENDÊNCIAS.	6
1.4 - SOBRE OS OBJETIVOS DA TESE.	7
2 - CONCEITOS BÁSICOS.	11
2.1 - SEMICONDUTORES.	11
2.2 - BANDAS DE ENERGIA E PORTADORES DE CARGA.	12
2.3 - RELAÇÃO DE ENERGIA-MOMENTO.	17
2.3 - MATERIAIS SEMICONDUTORES.	18
2.4 - PROPRIEDADES ÓTICAS.	22
2.5 - PROPRIEDADES ÓTICAS LINEARES DE SEMICONDUTORES: ÉXCITONS.	29
2.5.1 - <i>A Equação de Wannier</i>	29
2.5.2 - <i>Absorção ótica em pontos quânticos</i>	32
2.6 - PROPRIEDADES ÓTICAS NÃO-LINEARES.	36
2.6.1 - <i>Não-linearidade de terceira ordem</i>	41
2.6.1.1 - Geração de terceira harmônica.	41
2.6.1.2 - Conjugação de fases óticas.	42
2.7 - MICELAS REVERSAS COMO MICROREATOR.	45
2.7.1 - <i>Micelas reversas</i>	45
2.8 - SOL-GEL.	48
2.8.1 - <i>Formação de filme</i>	51
2.8.1.1 - Recobrimento por mergulhamento.	51
2.8.1.2 - Recobrimento por giramento.	52

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	54
3.1 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	54
3.1.1 - <i>Preparação de nanopartículas semicondutoras de PbS.</i>	54
3.1.1.1 - Preparação do complexo Pb-Agente estabilizante (SM).....	56
3.1.1.2 - Síntese de nanopartículas de PbS.	57
3.1.1.3 - Separação de nanopartículas de PbS.	59
3.1.2 - <i>Preparação de filmes com nanopartículas de PbS pela técnica sol-gel.</i>	62
3.1.2.1 - Preparação de soluções sol-gel para os experimentos preliminares.	63
3.1.2.1.1 - Solução gel (ZNP).....	63
3.1.2.1.2. Solução sol com SM.	65
3.1.2.1.2.1 - Solução sol (AES).....	65
3.1.2.1.2.2 - Solução sol (APS).....	66
3.1.2.2 - Preparação de soluções sol-gel para os experimentos finais.....	67
3.1.2.2.1 - Solução gel (TMB).....	67
3.1.2.2.2 - Solução sol (AES).	69
3.1.2.3 - Recobrimento de filmes.	70
3.1.2.3.1 - Recobrimento por giramento.	70
3.1.2.3.2 - Recobrimento por mergulhamento.	73
3.2 - CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS.	77
3.2.1 - <i>Determinação da energia de banda proibida - E_g.</i>	77
3.2.1.1 - Transmitância e absorção.....	77
3.2.1.1.1 - Transmitância de uma amostra.	79
3.2.1.1.2 - Transmitância de duas amostras simultaneamente.	79
3.2.1.2 - Espectro de transmitância.	81
3.2.1.3 - Análise de erros de medidas do espectro de transmitância.....	83
3.2.1.3.1 - Ensaios realizados no equipamento HP M-8452.	84
3.2.1.3.2 - Ensaios realizados no equipamento HITACHI M-330.	85
3.2.1.4 - Espectro de absorção.	85
3.2.1.5 - Determinação da incerteza do valor de energia de banda proibida.....	89
3.2.2 - <i>Determinação do tamanho das nanopartículas de PbS.</i>	90
3.2.3 - <i>Determinação da espessura dos filmes sol-gel.</i>	96
3.2.4 - <i>Determinação da susceptibilidade não-linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$.</i>	103
3.2.4.1 - Determinação de incertezas.....	124
4 - EXPERIMENTOS PRELIMINARES.....	128
4.1 - RESULTADOS.	128
4.1.1 - <i>Faixas de concentrações.</i>	128
4.1.2 - <i>Efeito do SM e sua concentração na energia de banda proibida.</i>	130
4.1.3 - <i>Filmes opticamente transparentes.</i>	137
4.1.4 - <i>Espessura e homogeneidade do filme recoberto.</i>	140

5 - EXPERIMENTOS FINAIS.....	141
5.1 - RESULTADOS.....	141
5.1.1 - <i>Influência da concentração de nanopartículas de PbS em etanol no Eg</i>	142
5.1.2 - <i>Filmes óticamente transparentes</i>	151
5.1.3 - <i>Espessura e homogeneidade do filme recoberto</i>	155
5.1.4 - <i>Refletividade e susceptibilidade não-linear de terceira ordem</i>	158
6 - CONCLUSÕES.....	162
7 - SUGESTÕES DE CONTINUIDADE.....	165
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	166
APÊNDICES	
A - ESTRUTURAS CRISTALINAS DE ALGUNS SEMICONDUTORES.....	A.1
B - RAIO DE BOHR E ENERGIA DE RYDBERG DO ÉXCITON.....	B.1
C - MÉTODO ESTATÍSTICO ANOVA.....	C.1
C.1 - DISTRIBUIÇÃO “F”.....	C.1
C.2 - DETERMINAÇÃO DE “F” PELO MÉTODO ESTATÍSTICO ANOVA.....	C.6
C.2.1 - <i>Análise de variância entre todas as amostras</i>	C.6
C.2.2 - <i>Análise de variância entre duas amostras</i>	C.10
D - CONSTANTES FÍSICO-QUÍMICAS.....	D.1

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Fluxograma das rotas da pesquisa da tese.	8
Figura 2.1 - Bandas de valência, bandas de condução e bandas proibidas. a) Materiais semicondutores; b) Materiais condutores e isolantes [10].	13
Figura 2.2 - Elétrons na banda de condução e “buracos” na banda de valência a $T > 0$ K [10].	14
Figura 2.3 - Representação esquemática do átomo de hidrogênio [12].	15
Figura 2.4 - Comparação dos modelos atômicos de (a) Bohr e (b) em termos de distribuição [11].	16
Figura 2.5 - Função $E-k$ para o Si e GaAs ao longo das direções [100] e [111] do cristal [10].	18
Figura 2.6 - Constantes de rede, energias de banda proibida para Si, Ge e compostos binários do grupo III-V [10].	20
Figura 2.7 - Constante de rede e energias de banda proibida para alguns importantes compostos binários do grupo II-VI [10].	20
Figura 2.8 - Esquema da incidência de um feixe luz que encontra interfaces entre dois meios.	22
Figura 2.9 - a) Esquema de um experimento de transmissão. a) transmissão de um feixe de laser através de um semicondutor; b) um espectro típico de absorção do semicondutor GaAs [14].	25
Figura 2.10 - a) Esquema de um experimento de transmissão. a) Transmissão com dois feixes incidentes de laser (I_0 com baixa intensidade - I_p com intensidade elevada; b) Espectros de absorção do semicondutor: na ausência de I_p (curva contínua), e na presença de I_p (curva pontilhada) [14].	26
Figura 2.11 - Conjunto, poço quântico e pontos quânticos [15].	27
Figura 2.12 - Esquema de um sanduíche de poços quânticos [16].	28
Figura 2.13 - Micrografia por microscópio eletrônico de tunelamento mostrando muitas nanopartículas de CdSe [18].	28
Figura 2.14 - Conjunto de células unitárias de um cristal semicondutor (macrocristal) e o raio de Bohr do éxciton. O raio do cristal é maior que o definido pelo raio de Bohr do éxciton.	33
Figura 2.15 - Conjunto de células unitárias de um cristal semicondutor (nanocristal) e o raio de Bohr do éxciton. Neste caso, o tamanho do cristal é menor que o raio de Bohr do éxciton. O nanocristal exibe efeito de confinamento quântico.	33
Figura 2.16 - O espectro de absorção linear em temperatura ambiente de duas amostras de microestruturas de CdS em vidro com dois tamanhos distintos [14].	34
Figura 2.17 - Espectro de absorção de pontos quânticos de CdS. As curvas correspondendo a 20%, 15%, 10%, 5% referem-se às dispersões do tamanho de partículas para um raio médio de 20 Å em uma distribuição normal com desvio padrão de 4 Å.	35
	XI

Figura 2.18 - Esquema de um nanocristal de CdS de raio médio de 20 Å. O parâmetro de rede “a” mede 6,7 Å.	35
Figura 2.19 - a) um meio dielétrico linear, b) um meio não-linear [10].	38
Figura 2.20 - Não-linearidade de terceira ordem [10].	42
Figura 2.21 - Reflexão de uma onda plana de: a) um espelho comum; b) um espelho de conjugação de fase [10].	43
Figura 2.22 - Reflexão de uma onda esférica de: a) um espelho comum; b) um espelho de conjugação de fase [10].	43
Figura 2.23 - Um arranjo experimental para mistura degenerada de quatro ondas usando um cristal não-linear. As ondas bombas 3 e 4 e a sonda 1 são obtidas de um laser usando um feixe divisor e dois espelhos. A onda conjugada 2 é criada no cristal [10].	44
Figura 2.24 - Molécula do surfactante AOT [20].	46
Figura 2.25 - Modelo de localização de partículas nas micelas reversas [20].	47
Figura 2.26 - Esquema dos processos de hidrolisação e polimerização [9].	50
Figura 2.27 - Estágios do processo de recobrimento por mergulhamento: (a - e) banho a banho; f) contínuo [27].	52
Figura 2.28 - Estágios do processo de recobrimento por giramento: a) deposição; b) início de giramento; c) estabilização; d) fim do giramento; e) evaporação [28].	53
Figura 3.1 - Diluição de soluto $Pb(NO_3)_2$ em água. 1) soluto - $Pb(NO_3)_2$; 2) solvente - H_2O ; 3) solução diluída.	56
Figura 3.2 - Diluição de soluto SM em água. 4) soluto - SM; 2) solvente - H_2O ; 5) solução diluída.	56
Figura 3.3 - Mistura de soluções sem reação. 3) solução diluída de $Pb(NO_3)_2$ em água; 5) solução diluída de SM em água; 6) solução final.	57
Figura 3.4 - Diluição de soluto AOT em heptano. 7) soluto - AOT (Massa molecular = 440g, Massa específica = 0,9 g/ml); 8) solvente - heptano (Massa molecular = 100,2 g, Massa específica = 0,9 g/ml); 9) solução diluída.	58
Figura 3.5 - Síntese de nanopartículas de PbS através da mistura de soluções de micelas reversas com reação.	59
Figura 3.6 - Separação de fases: a) solução P054 com agente estabilizante APS (3-aminopropiltriétoxissilano); b) solução E0510 com agente estabilizante AES (2,3-aminoetilaminopropiltrimetoxissilano).	60
Figura 3.7 - Amostras de soluções de partículas de PbS cobertas por SM em heptano.	61
Figura 3.8 - Centrifugador utilizado para separar as partículas de PbS precipitadas ou em via de precipitação.	62
Figura 3.9 - Esquema da mistura dos reagentes necessários para formar a solução gel a base de zircônio.	64
Figura 3.10 - Esquema da mistura dos reagentes necessários para formar a solução gel a base de boro.	68
Figura 3.11 - Equipamento utilizado para a técnica de recobrimento por giramento.	71

Figura 3.12 - Detalhe da fixação de lâmina de vidro que foi recoberta por solução sol-gel.	71
Figura 3.13 - Equipamento utilizado para a técnica de recobrimento por mergulhamento, e os controladores eletromecânicos de velocidade.	74
Figura 3.14 - Dispositivo utilizado para fixação de lâminas e do copo contendo a solução sol-gel II.	75
Figura 3.15 - Esquema mostrando como duas lâminas de vidro eram mergulhadas ao mesmo tempo recobrimdo somente uma das faces de cada lâmina.	75
Figura 3.16 - Amostras STW4, STW10, DTW4 e DTW10.	76
Figura 3.17 - Esquema de uma análise de transmitância por um feixe incidente normal a superfície de uma amostra de vidro.	79
Figura 3.18 - Esquema de análise de transmitância simultaneamente por feixes incidentes normal a duas superfícies de amostras. Amostra 1, sem partículas, ou seja, não dopadas. Amostra 2, com partículas, ou seja, dopadas.	80
Figura 3.19 - Mostra o equipamento Hitachi M-330 utilizado para a obtenção de dados dos espectros de absorção e transmitância de amostras com e sem nanopartículas de PbS.	82
Figura 3.20 - Detalhe do compartimento aberto [1] de um espectrômetro.	82
Figura 3.21 - Curvas de transmitância da amostra BLC1. a) Espectro com irradiação do ultravioleta; b) Espectro corrigido.	83
Figura 3.22 - Espectro de transmitância da amostra STW4.	83
Figura 3.23 - Espectro de transmitância da amostra DTW4.	84
Figura 3.24 - Espectro de transmitância da amostra STW10.	84
Figura 3.25 - Espectro de transmitância da amostra STW4.	85
Figura 3.26 - a) Curva de absorção ($\alpha \cdot l \times \lambda$); b) Curva de transmitância ($T \times \lambda$) para amostra E0125W4.	86
Figura 3.27 - Curva $(\alpha l)^2 \times \frac{h \cdot c}{\lambda}$ para a amostra E0125W4.	89
Figura 3.28 - Espectro de raio-X de partículas de PbS encapsuladas com o agente APS e $W = 10$ que precipitaram. O espectro mostra picos característicos da galena (PbS).	91
Figura 3.29 - Espectro de difração de raio-X para nanopartículas de PbS sintetizadas com conteúdo de água $W = 4$ e com agente estabilizante AES. A imagem foi colhida diretamente do computador do aparelho Phillips, modelo X-PERT, com faixa de varredura de 0° a 100° para 2θ .	93
Figura 3.30 - Difração de raio-X das nanopartículas de PbS sintetizadas com AES e $W = 4$.	94
Figura 3.31 - Difração de raio-X para nanopartículas de PbS. A curva expressa pela equação 50 é a curva de fundo para efetuar o cálculo do diâmetro médio das nanopartículas.	94
Figura 3.32 - Diferença entre o espectro de difração de raio-X das nanopartículas de PbS e a curva expressa pela equação 50.	95
Figura 3.33 - Seção de corte das amostras: a) DTW4, DTW10; b) STW4, STW10, STW4W10.	96
Figura 3.34 - Perfil das amostras recobertas por filmes finos. a) Recobrimento por mergulhamento; b) Recobrimento por giramento.	97
Figura 3.35 - Irregularidades da deposição do filme nas amostras recobertas pela técnica de recobrimento por giramento.	97

Figura 3.36 - Amostra DTW10. Região aproximada que houve a incidência do feixe de laser. Ampliação: 4.000x. Espessura média 2.486,6 nm \pm 334,14 nm.	98
Figura 3.37 - Amostra DTW10. A figura mostra uma vista parcial de topo da região que houve a incidência do feixe de laser. Ampliação: 2.000x. Espessura média 2.486,6 nm \pm 334,14 nm.	98
Figura 3.38 - Amostra DTW4. Região aproximada que houve a incidência do feixe de laser. Ampliação: 2.000x. Espessura média 3.205,2 nm \pm 88,81 nm.	99
Figura 3.39 - Amostra STW10. Região central da amostra na qual houve a incidência do feixe de laser. Ampliação: 4.000x. Espessura média 372 nm \pm 17,8 nm.	99
Figura 3.40 - Amostra STW10. Região próxima a uma das extremidades da lâmina de vidro . Ampliação: 4.000x. Espessura média 1.699,2 nm \pm 190,79 nm.	100
Figura 3.41 - Amostra STW4. Região central da amostra na qual houve a incidência do feixe de laser. Ampliação: 8.000x. Espessura média 331,4 nm \pm 186,86 nm.	100
Figura 3.42 - Amostra STW4. A figura mostra uma vista parcial de topo da região que houve a incidência do feixe de laser. Ampliação: 4.000x. Espessura média 331,4 nm \pm 186,86 nm.	101
Figura 3.43 - Amostra STW4W10. Região central da amostra na qual houve a incidência do feixe de laser. Ampliação: 4.000x. Espessura média 666,6 nm \pm 109,83 nm.	101
Figura 3.44 - Amostra STW4W10. Região próxima a uma das extremidades da lâmina de vidro . Ampliação: 4.000x. Espessura média 1.529 nm \pm 70,69 nm.	102
Figura 3.45 - Um arranjo experimental para mistura degenerada de quatro ondas usando um cristal (material não-linear). As ondas I_B e a sonda I_S são obtidas de um laser usando um feixe divisor e espelhos. A onda conjugada I_C é criada no cristal.	104
Figura 3.46 - Esquema da bancada de laser utilizado nos experimentos através do método de mistura degenerada de quatro ondas . IF:IR - Filtros de Interferência para bloquear o infravermelho; BS - Separador de feixes (Beam splitter); DELAY - Linha de retardo temporal; WP - Retardador de onda ($\lambda/4$) (waveplate); GP - Polarizador Glan; ND - Filtro de densidade neutra.	107
Figura 3.47 - Fonte de laser.	108
Figura 3.48 - Controlador do pulso.	109
Figura 3.49 - Posição das amostras.	110
Figura 3.50 - Câmera Hamamatsu Photonics modelo M1953.	110
Figura 3.51 - Digitalizadores de imagens e de dados.	111
Figura 3.52 - Bancada de experimentos.	111
Figura 3.53 - Pulso da fase conjugada de uma amostra padrão CS ₂ .	112
Figura 3.54 - Pulso da fase sonda de uma amostra padrão CS ₂ .	113
Figura 3.55 - Medida simultânea dos pulsos da fase conjugada (esquerda) e da sonda (direita) de uma amostra padrão CS ₂ .	113

Figura 3.56 - Medida da energia pelo método de integração do pulso do conjugado da amostra padrão CS ₂ . Valor medido - $E_C = 69,65$ u.a.	114
Figura 3.57 - Medida da energia pelo método de integração do pulso da sonda da amostra padrão CS ₂ . Valor medido - $E_S = 86,30$ u.a.	114
Figura 3.58 - Pulso da fase conjugada da amostra padrão CS ₂ . Medida indireta da energia do feixe.	116
Figura 3.59 - Pulso da fase conjugada e sonda da amostra E0125W4.	118
Figura 3.60 - Medida simultânea dos pulsos da fase conjugada (esquerda) e da sonda (direita) da amostra E0125W4.	118
Figura 3.61 - Pulso da fase conjugada e sonda da amostra E0125W10.	120
Figura 3.62 - Medida simultânea dos pulsos da fase conjugada (esquerda) e da sonda (direita) da amostra E0125W10.	120
Figura 3.63 - Pulso da fase conjugada e sonda da amostra STW10.	122
Figura 3.64 - Medida simultânea dos pulsos da fase conjugada (esquerda) e da sonda (direita) da amostra STW10.	122
Figura 4.1 - Espectros de absorção de partículas de PbS em micelas reversas com $W = 7$ na presença de APS e AES e na ausência (amostra A07).	131
Figura 4.2 - Espectros de absorção das amostras A05P110 e A05P310 contendo partículas de PbS e mesmo conteúdo de água ($W = 10$) com diferentes concentrações de APS.	132
Figura 4.3 - Hipótese das ligações dos grupos amino silanos com uma partícula de PbS. a) APS; b) AES.	133
Figura 4.4 - Esquema genérico de uma nanopartícula de PbS esférica encapsulado por AES ou APS.	133
Figura 4.5 - Amostras de soluções de partículas de PbS cobertas por SM em heptano.	134
Figura 4.6 - Espectros de absorção de algumas amostras de nanopartículas de PbS em heptano. A amostra BP054 coincide com BE054.	135
Figura 4.7 - Espectros de absorção de amostras de nanopartículas de PbS em etanol.	137
Figura 4.8 - Espectros de absorção de filmes sol-gel I dopado com nanopartículas de PbS.	138
Figura 5.1 - Separação de fases de solução preparada com conteúdo de água $W = 4$. A fase situada acima no recipiente que contém a mistura das soluções, contém principalmente heptano e complexo PbS-AES; e, a fase situada abaixo, contém acetona, água e AOT.	142
Figura 5.2 - Partículas sintetizadas usando $W = 4$ ($D = 17$ Å). a) Espectros de absorção ($\alpha \cdot l$) x λ (nm); b) Espectros de transmitância T (%) x λ (nm).	143
Figura 5.3 - Partículas sintetizadas usando $W = 10$ ($D = 30$ Å). a) Espectros de absorção ($\alpha \cdot l$) x λ (nm); b) Espectros de transmitância T (%) x λ (nm).	144
Figura 5.4 - Energia de banda proibida das amostras sintetizadas com conteúdo de água $W = 4$ e $W = 10$ versus a concentração (% em peso) de PbS em etanol. A barra representa o desvio padrão de E_g .	146

Figura 5.5 - Tamanho da partícula observada por raio-X e por espectro de absorção.	147
Figura 5.6 - Energia de banda proibida x concentração de PbS em etanol. a) $W = 4$; b) $W = 10$.	148
Figura 5.7 - Curva de tendência de energia de banda proibida para soluções sintetizadas com conteúdo de água $W = 10$.	149
Figura 5.8 - Célula unitária de PbS formada de forma coerente com parâmetro de rede de $5,935 \text{ \AA}$ [48].	150
Figura 5.9 - Possível formação de nanopartículas com defeitos de empilhamento e com variações estequiométricas.	150
Figura 5.10 - Suposição de ligação entre uma nanopartícula de PbS e o AES.	151
Figura 5.11 - Espectros das amostras DTW4 e STW4. a) Transmitância; b) absorção.	152
Figura 5.12 - Espectros das amostras DTW10 e STW10. a) Transmitância; b) absorção.	152
Figura 5.13 - Espectros das amostras com recobrimento por giramento. a) Transmitância; b) absorção.	153
Figura 5.14 - Espectros das amostras com recobrimento por mergulhamento. a) Transmitância; b) absorção.	153
Figura 5.15 - Gráfico de colunas tridimensional da espessura dos filmes de sol-gel II recobertas pelas técnicas de recobrimento por mergulhamento e por giramento.	155
Figura 5.16 - Gráfico de colunas tridimensional da espessura dos filmes de sol-gel II recobertas por mergulhamento. Amostras DTW4 e DTW10.	156
Figura 5.17 - Gráfico de colunas tridimensional da espessura dos filmes de sol-gel II recobertas por giramento. Amostras STW4, STW10 e STW4W10.	156
Figura 5.18 - Gráfico de colunas bidimensional da espessura dos filmes de sol-gel II entre o centro e a extremidade das amostras STW10 e STW4W10. No gráfico, a letra E representa extremidade.	157
Figura 5.19 - Refletividade das amostras medidas.	159
Figura 5.20 - Refletividade das amostras com nanopartículas de PbS e etanol.	159
Figura 5.21 - Susceptibilidade não-linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$ de nanopartículas de PbS em função da concentração.	161
Figura A.1 - Estruturas cristalinas: a) blenda de zinco (GaAs, GaP); b) Diamante (C, Ge, Si) [48].	A.1
Figura A.2 - Estruturas cristalinas: a) CdS; b) PbS [48].	A.1
Figura A.3 - Estruturas cristalinas: a) Acoplamento de coordenações - Wurtzite (ZnS); b) Acoplamento de coordenações - Esferalite (ZnS) [55].	A.2
Figura A.4 - Estruturas cristalinas: a) Cúbica de corpo centrado - esferas escuras - (Cs), esferas claras - (Cl); b) Cúbica de face centrada - esferas escuras - (Na), esferas claras - (Cl) [55].	A.2
Figura C.1 - Esboço da função densidade da variável F [72].	C.3

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Seção da tabela periódica [10].	19
Tabela 2.2 - Alguns compostos semicondutores e parâmetros [14].	21
Tabela 2.3 - Índices de refração para alguns materiais transparentes [11,32].	23
Tabela 2.4 - Composições típicas de materiais óticos por sol-gel. ^a Raio aproximado de água ao alcóxido, ex. R = 16 significa 16 mols de H ₂ O por mol de Si(OCH ₃) ₄ [9].	49
Tabela 3.1 - Componentes da solução gel com ZNP para os experimentos preliminares.	64
Tabela 3.2 - Componentes da solução sol com AES para os experimentos preliminares.	66
Tabela 3.3 - Componentes da solução sol com APS para os experimentos preliminares.	66
Tabela 3.4 - Cálculo da massa molecular dos agentes estabilizantes (SM) [60].	67
Tabela 3.5 - Componentes da solução gel com TMB para os experimentos finais.	68
Tabela 3.6 - Componentes da solução sol com AES para os experimentos finais.	70
Tabela 3.7 - Pequena amostragem de dados extraídos do espectrômetro Hitachi M-330 que registrou cerca de 2.000 pontos para intervalos de comprimento de onda entre 280 a 900 nm da amostra E0125W4.	88
Tabela 3.8 - Condições da difração de raio-X feitas no espectrômetro de difração de raio-X do ONRI.	91
Tabela 3.9 - L é o diâmetro calculado em relação ao espectro de difração de raio-X da figura 3.28.	92
Tabela 3.10 - L é o diâmetro calculado. $D_{\text{médio}}$ é o diâmetro médio.	95
Tabela 3.11 - Resultado das medidas da espessura dos filmes finos de sol-gel.	103
Tabela 3.12 - Filtros de densidade neutra utilizados.	115
Tabela 3.13 - Filtros de densidade neutra que atenuaram o feixe conjugado; medidas de intensidade do feixe conjugado e do feixe sonda e valores calculados para a amostra padrão CS ₂ .	117
Tabela 3.14 - Energia do feixe bomba.	117
Tabela 3.15 - Filtros de densidade neutra que atenuaram o feixe conjugado; medidas de intensidade do feixe conjugado e do feixe sonda e valores calculados para as amostras de PbS em etanol que foram sintetizadas com $W = 4$.	119
Tabela 3.16 - Filtros de densidade neutra que atenuaram o feixe conjugado; medidas de intensidade do feixe conjugado e do feixe sonda e valores calculados para as amostras de PbS em etanol que foram sintetizadas com $W = 10$ e da amostra etanol.	121
Tabela 3.17 - Filtros de densidade neutra que atenuaram o feixe conjugado; medidas de intensidade do feixe conjugado e do feixe sonda e valores calculados para as amostras de nanopartículas de PbS sol-gel.	123
Tabela 3.18 - Medidas da refletividade, transmitância e valor calculado de q .	124

Tabela 3.19 - Medidas da refletividade e transmitância das amostras. Δ_p é o desvio padrão da refletividade do CS_2 e Δ_a é o desvio padrão da refletividade das demais amostras.	125
Tabela 3.20 - Valores da incerteza de q .	127
Tabela 3.21 - Valores de $\chi^{(3)}$ e a incerteza.	127
Tabela 4.1 - Comportamento do sistema $Pb(NO_3)_2$ -APS/AES- H_2O para diferentes concentrações.	130
Tabela 4.2 - Amostras de nanopartículas de PbS ($W = 7$) em micelas reversas .	132
Tabela 4.3 - Amostras de nanopartículas de PbS ($W = 10$) em micelas reversas .	133
Tabela 4.4 - Amostras de nanopartículas cobertas por SM e dispersas em heptano.	136
Tabela 4.5 - Amostras de nanopartículas dispersas em etanol.	136
Tabela 4.6 - Amostras de filmes sol-gel I.	139
Tabela 4.7 - Espessura e índice de refração das amostras.	140
Tabela 5.1 - Amostras de soluções de PbS/AES em etanol.	143
Tabela 5.2 - Valores de energia de banda proibida e desvio padrão de amostras de solução sol II.	145
Tabela 5.3 - Parâmetros dos filmes de sol-gel II das amostras.	154
Tabela 5.4 - Valores da refletividade, $\chi^{(3)}$ e a incerteza.	160
Tabela B.1 - Raio de Bohr do éxciton e Energia de Rydberg calculados para alguns compostos semicondutores.	B.1
Tabela C.1 - Razão F para graus de liberdade do numerador (Φ_n) e graus de liberdade do denominador (Φ_d) com a respectiva probabilidade [70,72].	C.5
Tabela C.2 - Espessura medida dos filmes sol-gel II das amostras (nm).	C.7
Tabela C.3 - Determinação da resultante 1 entre amostras.	C.7
Tabela C.4 - Determinação da resultante 2 dentro das amostras.	C.9
Tabela C.5 - Determinação de F para todas as amostras.	C.9
Tabela C.6 - Espessura medida dos filmes sol-gel II das amostras DTW4 e DTW10 (nm).	C.10
Tabela C.7 - Determinação da resultante 1 entre amostras DTW4 e DTW10.	C.10
Tabela C.8 - Determinação da resultante 2 dentro das amostras DTW4 e DTW10.	C.11
Tabela C.9 - Determinação de F para as amostras DTW4 e DTW10.	C.11
Tabela C.10 - Resultados de análises de variância das amostras de filmes sol-gel II. * As espessuras dos filmes foram medidos na extremidade da lâmina de vidro.	C.13
Tabela D.1 - Substâncias químicas utilizadas em experimentos [58-60].	D.1

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Nome	Valor e unidade
\rightarrow		
r	- Raio do vetor que define a posição do elétron;	
\vec{E}	- Campo elétrico;	
\vec{P}	- Densidade de polarização;	
χ	- Susceptibilidade não-linear de primeira ordem do meio;	
$\chi^{(2)}$	- Susceptibilidade não-linear de segunda ordem do meio;	
$\chi^{(3)}$	- Susceptibilidade não-linear de terceira ordem do meio;	
Σ	- Superfície lateral da micela reversa;	
\AA	- Angstrom;	$1 \times 10^{-10} \text{ m}$
α	- Coeficiente de absorção (unidade de comprimento ⁻¹); nível de significância (probabilidade)	
λ	- Comprimento de onda;	
\hbar	- Constante de Planck reduzida - $h/2\pi$;	$1,05458 \times 10^{-23} \text{ Js}$
ω	- Frequência angular harmônica do campo elétrico;	
μ	- Massa específica;	
ρ	- Momento de dipolo;	
\rightarrow		
$\psi(r, t)$	- Equação da onda;	
∇^2	- Operador laplaciano;	
μ_0	- Permeabilidade do vácuo ($4\pi \cdot 10^{-9}$);	$1,25663 \times 10^{-6} \text{ H/m}$
ϵ_0	- Permissividade do vácuo ($1/\mu_0 \cdot c^2$);	$8,85418 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2$
$+e$	- Carga de um buraco. Equivalente ao módulo da carga de um elétron;	
A	- Absorção;	
a	- Parâmetro de rede da estrutura cristalina do semiconductor;	
a_B	- Raio de Bohr;	$5,29217 \times 10^{-11} \text{ m (H)}$
atm	- Atmosfera normal (pressão);	101.325 Pa
c	- Velocidade da luz em um meio refrativo;	
c_0	- Velocidade da luz no vácuo;	$2,99792 \times 10^8 \text{ m/s}$
$E(r, t)$	- Vetor campo elétrico;	
e	- Carga do elétron;	$1,60218 \times 10^{-19} \text{ C}$
E	- Energia;	
E_B	- Energia do exciton de Rydberg;	
E_g	- Banda proibida de energia;	
h	- Constante de Planck;	$6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$

I_a - Intensidade do feixe absorvido;	
I_o - Intensidade do feixe incidente;	
I_r - Intensidade do feixe refletido;	
I_t - Intensidade do feixe transmitido;	
k - Magnitude do vetor onda ($k = \frac{p}{\hbar}$);	
l - Espessura do material na qual passa o feixe;	
m_e - Massa de repouso do elétron;	$9,1095 \times 10^{-31} \text{ Kg}$
m_h - Massa efetiva do buraco;	
m_n - Massa de repouso do nêutron;	$1,675 \times 10^{-27} \text{ Kg}$
m_p - Massa de repouso do próton;	$1,672 \times 10^{-27} \text{ Kg}$
m_r - Massa reduzida do buraco-elétron;	
n - Índice de refração;	
N - Número de densidade de momento dipolo;	
N_o - Número de Avogadro;	$6,02204 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
p - Momento de um elétron;	
$P(r,t)$ - Vetor densidade de polarização;	
R - Raio da micela reversa.;	
R - Raio da micropartícula ou nanopartícula;	
R - Refletividade ;	
R_o - Constante dos gases perfeitos;	$8,31 \text{ J/mol.K}$
R_w - Raio do conteúdo de água;	
t - Tempo;	
T - Transmitância;	
$u(r,t)$ - Função da onda;	
V - Potencial eletrostático;	
v - Velocidade da partícula;	
V - Volume da micela reversa;	
$\vec{V}(r, t)$ - Potencial a que está submetido o elétron;	
V_{ag} - Volume da molécula de água;	
W - Conteúdo de água - razão entre quantidade de água e quantidade de surfatante;	

LISTA DE EQUAÇÕES

$$1. \lambda = \frac{h}{m_e \cdot v};$$

$$2. \frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi(\vec{r}, t) - V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t};$$

$$3. \frac{p^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e};$$

$$4. I_o = I_i + I_a + I_r;$$

$$5. c = \frac{c_o}{n};$$

$$6. R = \frac{I_r}{I_o};$$

$$7. I_t = I_o (1 - R)^2 e^{-\alpha l};$$

$$8. \psi(r_e, r_h) = \sum_{K_e, K_h} \Phi(K_e, K_h) \phi_{ck_e}(r_e) \phi_{vk_h}(r_h);$$

$$9. \psi(r_e, r_h) \cong u_{co} u_{vo} \Phi(r_e, r_h);$$

$$10. \Phi(r_e, r_h) = \sum_{K_e, K_h} \Phi(K_e, K_h) e^{ik_e \cdot r_e} e^{ik_h \cdot r_h};$$

$$11. \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon_o |r_e - r_h|} \right) \Phi = \epsilon \Phi;$$

$$12. \left(-\frac{\hbar^2}{2m_r} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{\epsilon_o r} \right) \Phi(r) = \epsilon_r \Phi(r);$$

$$13. \epsilon_r = \epsilon_{n,l,m} = -\frac{m_r e^4}{2\hbar^2 \epsilon_o^2} \left(\frac{1}{n^2} \right) \equiv -E_B \left(\frac{1}{n^2} \right);$$

$$14. E_B = \frac{m_r e^4}{2\hbar^2 \epsilon_o^2} = \frac{e^2}{2a_B \epsilon_o} = \frac{\hbar^2}{2m_r a_B^2};$$

$$15. a_B = \frac{\epsilon_o \hbar^2}{m_r e^2};$$

$$16. \alpha(\omega) = \frac{4\pi\omega}{\hbar c_0 \sqrt{\epsilon_0}} \sum_i |d_{oi}|^2 \frac{\gamma_i}{\gamma_i^2 + (\omega_i - \omega)^2};$$

$$17. \alpha(\omega)_{aver} = \int_0^\infty dR \cdot f(R) \cdot \alpha(\omega)_R;$$

$$18. \vec{P} = \epsilon_m \vec{\chi} \vec{E};$$

$$19. P = a_1 E + \frac{1}{2} a_2 E^2 + \frac{1}{6} a_3 E^3 + \dots;$$

$$20. P = \epsilon_m E + 2dE^2 + 4\chi^{(3)}E^3 + \dots;$$

$$21. \vec{P} = \vec{P}_L + \vec{P}_{NL};$$

$$22. P(\omega) = \chi^{(1)}(\omega) \cdot E(\omega) + \chi^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) \cdot E(\omega_1) \cdot E(\omega_2); \\ + \chi^{(3)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \cdot E(\omega_1) \cdot E(\omega_2) \cdot E(\omega_3) + \dots$$

$$23. \vec{P}_{NL} = 4\chi^{(3)}\vec{E}^3;$$

$$24. P_{NL}(\omega) = 3\chi^{(3)}|E(\omega)|^2 E(\omega);$$

$$25. P_{NL}(3\omega) = \chi^{(3)}E^3(\omega);$$

$$26. E_3(r) = A_3 e^{(-jk_3 \cdot r)};$$

$$27. E_4(r) = A_4 e^{(-jk_4 \cdot r)};$$

$$28. E_2(r) \propto A_3 A_4 E_1^*(r);$$

$$29. R = 3V / \Sigma;$$

$$30. R_w = 3V_{aq}[H_2O] / \sigma[S];$$

$$31. I = I_o \cdot e^{-\alpha l};$$

$$32. I_t = I_o - I_r - I_a;$$

$$33. I_t = I_o \cdot e^{-\alpha l};$$

$$34. T_A = \frac{I_{t_A}}{I_{o_A}} = e^{-\alpha l};$$

$$35. I_{ts} = I_{os} \cdot e^{-\alpha_1 l};$$

$$36. I_{tc} = I_{oc} \cdot e^{-\alpha_2 l};$$

$$37. T_{POTENCIAL} = \frac{I_{tc}}{I_{ts}} = e^{-(\alpha_2 \cdot l - \alpha_1 \cdot l)};$$

$$38. T_{acp} = \frac{I_{tcp}}{I_{ocp}} = e^{-\alpha_1 \cdot l};$$

$$39. T_{asp} = \frac{I_{tsp}}{I_{osp}} = e^{-\alpha_2 \cdot l};$$

$$40. \frac{T_{acp}}{T_{asp}} = \frac{\frac{I_{tcp}}{I_{ocp}}}{\frac{I_{tsp}}{I_{osp}}} = \frac{e^{-\alpha_1 \cdot l}}{e^{-\alpha_2 \cdot l}};$$

$$41. T_{POTENCIAL} = \frac{T_{acp}}{T_{asp}} = \frac{I_{tcp}}{I_{tsp}} = e^{-(\alpha_1 \cdot l - \alpha_2 \cdot l)};$$

$$42. \alpha l = -\ln\left(\frac{I_t}{I_o}\right);$$

$$43. \alpha \propto (h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}};$$

$$44. \alpha \propto \left(\frac{hc_o}{\lambda} - E_g\right)^{\frac{1}{n}};$$

$$45. \alpha l = \alpha_o l \left(\frac{hc_o}{\lambda} - E_g\right)^{\frac{1}{2}};$$

$$46. (\alpha l)^2 = (\alpha_o l)^2 \cdot \left(\frac{hc_o}{\lambda} - E_g\right);$$

$$47. \frac{hc_o}{\lambda} = E_g;$$

$$48. L = \frac{0,9 \cdot \lambda}{82\theta \cdot \cos\theta};$$

$$49. D_W = 3 \cdot W;$$

$$50. Y = 80 + 650 \cdot e^{(-(\frac{2\theta - 12}{20}))};$$

$$51. R^{\frac{1}{2}} = \frac{24\pi^3 l}{n^2 c_o \lambda} \cdot |\chi^3| \cdot I_B^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{T^{\frac{1}{2}} \cdot (1 - T)}{\ln(1/T)};$$

$$52. I_{C_{PbS}} = I_B^2 \cdot I_S \cdot |\chi^3| \cdot \frac{l}{n^2};$$

$$53. I_{C_{CS_2}} = I_B^2 \cdot I_S \cdot |\chi_{CS_2}^3| \cdot \frac{l_{CS_2}}{n_{CS_2}^2};$$

$$54. |\chi^3| = |\chi_{CS_2}^3| \cdot \frac{n^2}{n_{CS_2}^2} \cdot \frac{l_{CS_2}}{l} \cdot q;$$

$$55. q = \sqrt{\left(\frac{R}{R_{CS_2}}\right)} \cdot \frac{\ln(1/T)}{(1-T) \cdot T^{1/2}};$$

$$56. R = (F_B / F_C) \cdot \frac{E_C}{E_B};$$

$$57. y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n);$$

$$58. \Delta y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial x_1} \cdot \Delta_1\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2} \cdot \Delta_2\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_3} \cdot \Delta_3\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial x_n} \cdot \Delta_n\right)^2};$$

GLOSSÁRIO

(OR)_x - Grupo alcóxido;

Absorção - Fís. Fenômeno pelo qual um feixe de radiação transfere sua energia parcial ou totalmente, para o meio material que atravessa. Sn. absorbância co-logaritmo da transmitância de uma solução.

AES - 2,3-aminoetilaminopropiltrimetoxisilano - $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$;

Água - $[\text{H}_2\text{O}]$;

AOT - Di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio;

APS - 3-aminopropiltriethoxisilano - $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$;

Banda de absorção - Fís. Num espectro de absorção, intervalo de frequências, ou comprimentos de onda, no qual existe elevada absorção;

Banda de condução - Fís. Banda de energia parcialmente preenchida, sobretudo em semicondutores, e na qual os elétrons se podem mover sem empecilhos, permitindo a passagem de uma corrente elétrica pelo material; banda de condutividade;

Banda de emissão - Fís. Num espectro de emissão, conjunto de frequências situado dentro de um intervalo em que existe emissão de energia;

Banda de energia - Fís. Conjunto de níveis de energia, muito pouco diferentes entre si, que os elétrons podem ocupar num cristal;

Banda de valência - Fís. Em um diagrama de energia dum cristal, a banda de energia ocupada pelos elétrons de valência;

Banda permitida - Fís. Banda de energia que os elétrons podem ocupar num cristal;

Banda proibida - Fís. Em um diagrama de energia de um cristal, faixa de energia, situada entre as bandas permitidas, que não pode ser ocupada pelos elétrons;

BIZYT - Vidro fabricado a partir de bário, índio, zinco, itérbio e tório;

Butanol - 1 - $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}]$;

CCDs - Charge coupled device - dispositivo de carga acoplada; CCD memory - memória CCD - capacitores usados (com transistores MOS) para armazenar dados, permitindo acesso serial ou aleatório;

CVD - Chemical vapor deposition - deposição química de vapor;

Demultiplexer - demultiplexador; dividir um canal em dois ou mais sinais originais que foram combinados previamente na fonte;

DFWM - Degenerate four wave mixing - método de mistura de quatro ondas degeneradas;

EDFAs - Erbium-doped fiber amplifiers - fibras amplificadoras dopadas com érbio;

Etanol - $[C_2H_5OH]$;

Éxciton - Num semicondutor, par formado por um elétron e por um buraco, e por meio do qual é possível haver transporte de carga elétrica;

FLSAs - Fiber laser sources and amplifiers - fibras óticas que atuam como fonte de laser e amplificador de sinal;

Heptano - $[CH_3(CH_2)_5CH_3]$;

HZBLAN - Vidro fabricado a partir de háfnio, zircônio, bário, lantânio, alumínio e sódio;

LED - Light emitting diode - diodo emissor de luz - diodo semicondutor que emite luz quando uma corrente elétrica é aplicada. ;

M(OR)_x - Alcóxido metálico;

MEOS - Metiltrietoxissilano - $[CH_3Si(OC_2H_5)_3]$;

Multiplexing - multiplexação; combinação de várias mensagens no mesmo meio de transmissão; dynamic multiplexing - multiplexação dinâmica - método de multiplexação que aloca segmentos de tempo para sinais de acordo com a demanda; homogeneous multiplexing - multiplexação homogênea - sistema multiplexador de comutação onde todos os canais contêm dados usando o mesmo protocolo e taxa de transmissão; optical multiplexing - multiplexação ótica - envio de vários feixes de luz por uma única passagem ou fibra;

Nitrato de chumbo H - $[Pb(NO_3)_2]$;

Pósitron - Da Física Nuclear - Antipartícula do elétron, a qual tem massa e spin iguais aos do elétron, mas carga elétrica igual e de sinal contrário. [Var. de pósitron < posi, f. abrev. de positivo, +tron, o final de elétron.];

Seleneto de cádmio - $[CdSe]$;

SM - Agente estabilizante;

Sulfeto de cádmio - $[CdS]$;

Sulfeto de chumbo - $[PbS]$;

Sulfeto de sódio - $[Na_2S]$;

TEOS - Tetrametoxissilano - $[Si(OCH_3)_4]$;

TMB - Trimetiletoxiborato - $[B(OCH_3)_3]$;

Transmitância - [Do ingl. transmittance.] 1. Fís. Num sistema que recebe energia radiante, fração dessa energia que é transmitida pelo sistema. 2. Fís. -Quím. Fração de energia luminosa que atravessa uma coluna de solução; transmissão, transparência;

W - Conteúdo de água - razão entre quantidade de água e quantidade de surfatante;

WDM - Wavelength-division-multiplexing - sistemas multiplexador e divisor do comprimento de onda;

ZBLAN - Vidro fabricado a partir de metais pesados feitos a base de zircônio, bário, lantânio, alumínio e sódio;

ZNP - Propóxido de zircônio IV - $[Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4]$;

1 - INTRODUÇÃO.

Os avanços tecnológicos que ocasionaram a descoberta de lâmpadas elétricas, válvulas de rádio, motores e etc. devem-se, sem dúvida, às primeiras teorias sobre eletromagnetismo que foram desenvolvidas no final do século XIX. Cristais e posteriormente monocristais de materiais semicondutores como silício, germânio e compostos do grupo III-V, II-VI da tabela periódica como InSb, GaAs, GaP, CdS, são matérias primas para fabricação de dispositivos opto-eletrônicos como “LEDs”, fotodiodos, diodos, transistores, chips, etc. Estes avanços tecnológicos deram saltos importantes no desenvolvimento de equipamentos sofisticados como computadores, aparelhos de fac-símile, videocassetes, câmeras de vídeos “CCDs” e televisores de telas planas, com cristais líquidos que substituem a fonte de raios catódicos. Desta forma, visto que os avanços tecnológicos não param e o uso dos equipamentos eletrônicos em comunicação tornam-se mais acessíveis e de maior uso, necessitando cada vez mais de rapidez para transmitir informações. A fibra ótica vem, de forma significativa, substituindo os cabos metálicos telefônicos em razão do número de chamadas, custo e peso, além de outros. Entretanto, apesar das vantagens, a fibra ótica também tem perdas de sinais devido as imperfeições na rede vítrea as quais podem ser atenuadas com o uso de amplificadores óticos [1].

Por muitas centenas de anos, pessoas têm apreciado vidros de janelas que variavam de cor com a incidência de um feixe de luz. Com o decorrer do tempo descobriu-se que este fenômeno é devido a presença de grandes quantidades de pontos quânticos - “*quantum dots*” - devido a impurezas adicionadas dentro do vidro. Assim, processos químicos têm vindo, face a face, com o mais alto nível de ciência de nanopartículas e de inovadas tecnologias de fabricações. Uma nanopartícula, “ponto quântico”, tem diâmetro que varia de 20 a 100 Angstroms e envolve, aproximadamente, 1.000 a 100.000 átomos. O tamanho pequeno da partícula é importante, porque a ele está associado vários fenômenos quânticos. Outro ponto interessante é a presença de

fenômenos relacionado a superfície, visto que a razão superfície-volume de uma nanopartícula é grande. Os pontos quânticos podem ser feito de várias maneiras: a) através de uma rota que envolve investimentos substanciais, obtenção por epitaxia de feixe molecular - "*molecular-beam epitaxy*" - em um substrato extremamente limpo; b) através de uma rota mais simples que envolve química pura adicionando impurezas (metal [2,3], semicondutor [4,5] ou terras raras [5]) no vidro. Os pontos quânticos podem ser produzidos também em polímeros, colóides [4,5] e cristais [32].

O vidro é um excelente material ótico linear, isotrópico e altamente transparente para baixas intensidades de luz sobre uma determinada faixa espectral, é também reproduzível com alta qualidade em fibras óticas e guias planas de ondas. Entretanto, para intensidades elevadas de luz, o próprio vidro é responsável pela não-linearidade (efeito intrínseco), mas o interessante é que os vidros que apresentam propriedades óticas não-lineares elevadas, quando contém dopantes como terras raras, nanopartículas de semicondutores, e íons metálicos (efeitos extrínseco). As propriedades óticas não-lineares destes vidros recentemente têm chamado a atenção devido ao crescimento científico e tecnológico. Dentro das propriedades não-lineares, pode-se incluir: índice de refração dependente da intensidade do feixe; absorção de muitos fótons; geração de segunda e terceira harmônica; efeito Raman. Estes fenômenos estão associados a auto-focalização, modulação de fases, conjugação de fase ótica e bi-estabilidade ótica [2]. Para vidros dopados com semicondutores, a grande não-linearidade é atribuída ao efeito do confinamento quântico dos estados eletrônicos, em um macrocristal de condutor ou semicondutor os estados de energia de um átomo individual são combinados formando um contínuo, enquanto que, nos pontos quânticos - microcristal - a função de onda para o par elétron-buraco é restrita ao volume do ponto, o que cria estados discretos de energia e há uma certa quantidade deles. Estes estados são afetados pelo tamanho e superfície de um ponto, pela vizinhança do material e pelo campo externo. A luz, aparentemente, produz um par de elétron-buraco em um ponto quântico, alguns dos quais circundam a matriz [4]. Por estas razões, isto tem sido considerado um dos mais importantes candidatos para aplicações de dispositivos ótico-eletrônicos na área de

comunicação, sistemas de computações e etc. e tem sido feito grandes investimentos no desenvolvimento de amplificadores de fibras óticas [6].

1.1 - JUSTIFICATIVA.

Até a poucos anos atrás, todo sistema de comunicação tem sido realizado na transmissão de informações por cabos elétricos ou tem sido feito por uso de rádio-frequência e microondas propagando no espaço. A comunicação por via luminosa é usada para transmissão de voz, dados, telemetria, e imagens em locais distantes ou de difícil acesso, como por exemplo, endoscopia, e, contudo, é apropriado para uma grande diversidade de outras aplicações em redes locais. A transmissão de informações feita através de guias de luz, não sofre interferências eletromagnéticas externas. A razão para a demora no desenvolvimento da tecnologia ótica foi a dificuldade de produzir uma fonte de luz que pudesse ser rapidamente modulada e, portanto, codificar informações em uma taxa elevada de transmissão de dados. A utilização de lasers de semicondutores com fibras óticas é fundamental para melhorar o acoplamento de luz entre eles e permitir altas taxas de transferência de informações.

Fibras óticas como fonte de laser e amplificador - “*Fiber laser sources and amplifiers*” - (FLSAs) [6] são uma classe nova de fibras óticas especiais. Fisicamente eles têm uma estrutura núcleo/capa como uma fibra ótica convencional usada para transmissão, exceto que, ao núcleo é adicionado uma pequena quantidade de um ou mais dopantes que retribui ao vidro, opticamente ativo, algumas condições preestabelecidas. Os FLSAs poderão achar um importante nicho no futuro das telecomunicações porque:

- Eles são compatíveis com as fibras óticas de transmissões;
- Eles promovem toda amplificação ótica sem a necessidade de conversão eletrônica;
- Podem ser produzidos em série.

Um FLSA típico requer poucos metros de fibra dopada em um único prolongamento de um ou mais quilômetros de fibra comum. Conceitualmente, um FLSA pode ser um conjunto de sistema com fibra ótica e amplificador, ou seja, parte da fibra opera como uma fibra ótica comum e outra parte como um amplificador. Ressonância ótica é desejada como um meio de controle da seleção de comprimento de onda quando se tem um espectro fluorescente largo, visto que, a parte principal da fibra deve suportar somente o modo fundamental de bombeamento de sinal para ter melhor eficiência. Atualmente, são necessários fontes de laser com comprimento de onda e potência apropriados, com baixo custo, para se ter uma boa eficiência de um FLSA. Um típico FLSA utilizado é o ZBLAN, vidro fabricado a base de zircônio, bário, lantânio, alumínio e sódio, e dopados com neodímio (Nd) ou érbio (Er). É esperado que o Nd-ZBLAN opere com comprimento de onda próximo de 1,3 μm , comprimento de onda estratégico na comunicação, com baixa perda e dispersão zero na fibra. Quando o ZBLAN é dopado com érbio - Er-ZBLAN -, sua fluorescência, dentro do espectro da luz, está na faixa de 1,5 μm , a qual promove menor perda ótica na transmissão por fibra. Além destes dois tipos de vidros, há também HZBLAN (háfio, zircônio, bário, lantânio, alumínio e sódio), BIZYT (bário, índio, zinco, itérbio e tório) e outros derivados.

Com o desenvolvimento das fibras amplificadoras dopadas com érbio - "*erbium-doped fiber amplifiers*" - (EDFAs) - em 1987 [7], os sistemas de transmissões têm tido progresso rápido. De ensaios de laboratório, a distância para transmissão de dados, sem repetidoras, tem sido estendido para mais de 360 km e, para transmissão de dados não regenerativos, com repetidoras, distâncias maiores do que 2.000 km e com taxa de informação de 2,5 Gbits/s. Um número grande de experimentos tem demonstrado o imenso potencial da versatilidade de EDFAs por ser aplicável a ambos: sistemas com alta taxa de informações (> 100 Gbits/s); e, sistemas de multiplexação e divisão do comprimento de onda - "*wavelength-division-multiplexing*" - (WDM). Um sistema de fibras EDFAs de quatro ramais pode suportar 65.536 terminais com 40 canais de TV com amplitude modulada (AM) e sete canais de TV com frequência modulada (FM) com taxas de informação de 622 Mbits/s [8].

1.2 - PONTOS HISTÓRICOS.

Os pontos salientes na história da tecnologia de fibra ótica, entre 1960 a 1975, são descritas por CHYNOWETH [9]. As atenuações óticas já foram de vários db/m, ou milhares de db/km a algum tempo atrás. Distâncias grandes para comunicações óticas poderiam ter perdas consideráveis para menos do que 10 db/km. O problema, na época, era de conseguir materiais ultrapuros. SiO₂ era depositado dentro de um tubo de quartzo por deposição química de vapor "*chemical vapor deposition*" - CVD. B₂O₃ também era depositado nas camadas externas, porque o trióxido de diboro tem um baixo índice de refração em comparação ao SiO₂ e, se pequenas quantidades de GeO₂ fossem depositados, o índice de refração podia ser aumentada em direção ao centro da fibra ótica. Então, uma atenuação de 2 db/km, para um comprimento de onda de 1,06 μm, foi obtida por volta de 1975. Para o SiO₂ puro, a perda teórica chegou a um valor mínimo de 0,2 db/km para o comprimento de onda de 1,55 μm. Estas perdas devem-se também a vibrações nas ligações simples de Si-O, O-H e H livres na rede vítrea, por isto, difusão de átomos de hidrogênio livres e pequenas quantidades de água, além de bolhas, devem ser evitadas. O comprimento de onda de 1,3 μm foi escolhido para comunicação em fibras óticas, porque a dispersão da velocidade de grupo é zero e a absorção é somente 0,2 db/km maior do que o mínimo. Para o comprimento de onda de 1,3 μm são requerida seções amplificadoras, dopados com érbio, a cada 100 km. Somente a pouco tempo tem sido dada a atenção ao comprimento de onda de 1,55 μm, que também é possível colocar estações repetidoras e amplificadoras.

A ação de laser em fibras foi demonstrado por volta de 1964 e disto percebeu-se que fibras óticas a base de silicato dopado com érbio, com uma potência de bombeamento de 10 mW a 1,48 μm, produz um ganho de 30 db para comprimento de onda de 1,55 μm em 60 m de fibra. A forma do pulso pode ser mantida na operação por um modo sóliton, onde a dispersão negativa da velocidade de grupo a 1,55 μm é exatamente compensada pelo índice de refração dependente da intensidade de luz na fibra. Este é um excelente uso da não-linearidade intrínseca $\chi^{(3)}$. Propagação de pulsos

sólitons óticos, sem variação da onda, tem sido demonstrado para distâncias acima de 10.000 a 1.000.000 km. O modo sóliton tem certa estabilidade para distâncias de 10^{15} comprimentos de ondas. Os sistemas presentes, contudo, ainda não fazem uso de pulsos de luz pelo modo sóliton. Os sistemas em uso, com comprimento de onda de $1,3 \mu\text{m}$ e $1,55 \mu\text{m}$, requerem desenvolvimento de LED - "*light emitting diodes*" ou laser de semicondutores que atuam nas frequências do infravermelho. Isto vem acompanhado de sistemas quaternários contendo os elementos Ga, In, As e P [9].

A primeira transmissão ótica transatlântica foi feita em 1987. Atualmente, fibras óticas estão conectando os Estados Unidos da América com o Japão e sul da Ásia. O Brasil e Indonésia estão estabelecendo extensivas redes de comunicação. A questão remanescente é, contudo, se as conexões óticas serão usadas para consumidores individuais. Para alcançar este sucesso é necessário progressos gigantescos em tecnologia de vidros [8].

1.3 - NOVAS TENDÊNCIAS.

A mesma técnica usada para fabricar chips de computador tem criado uma quantidade de invenções de dispositivos opto-eletrônicos com características notáveis como "sanduíches de poços quânticos" - ver seção 2.4 - devido as suas propriedades especiais com estruturas que limitam o movimento dos elétrons em uma ou mais dimensões, como por exemplo, laser de diodos que vem sendo usados com ampla vantagem na indústria de telecomunicação [45]. Pesquisadores esperam incrementar a eficiência e a estabilidade térmica dos laser de diodos, controle dimensional e uniformidade de pontos quânticos que se formam nas camadas semicondutoras. Atualmente, é possível criar ilhas uniformes de pontos quânticos de semicondutores com alta qualidade e tamanhos nanométricos usando a técnica de Epitaxia de Feixe Molecular. Desta forma, pode-se criar estruturas capaz de emitir luz pelo uso de substrato ternário AlInAs/AlGaAs ou emissão de infravermelho usando substrato InGaAs/GaAs [46].

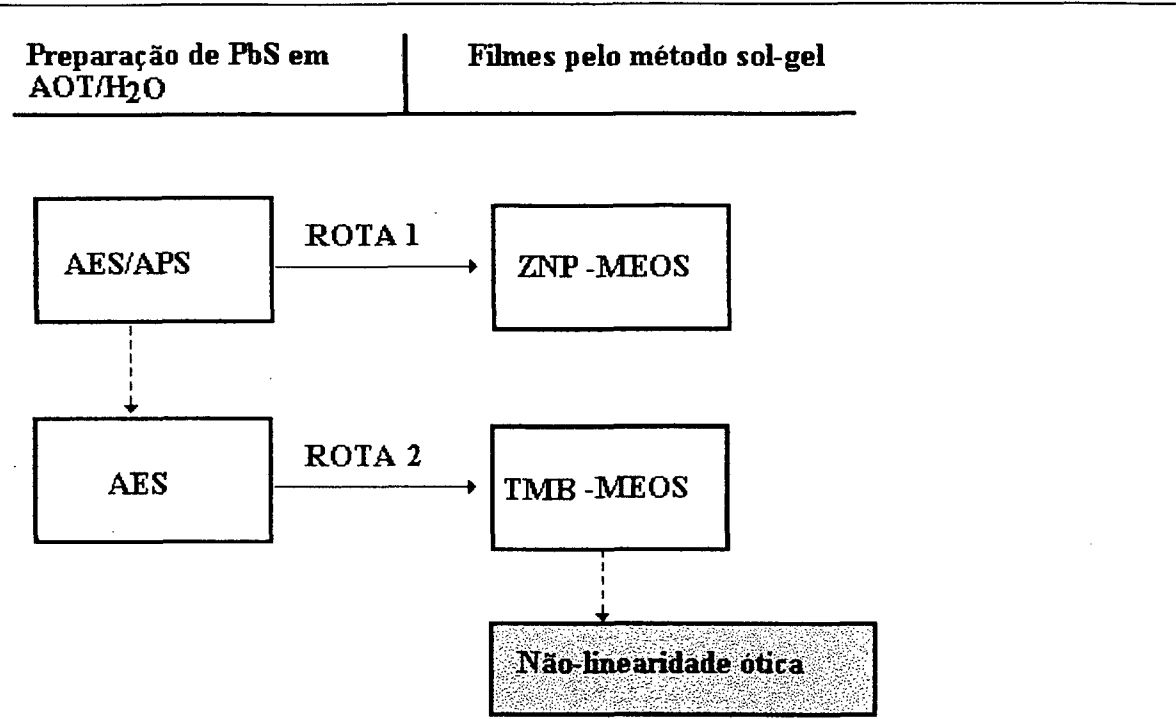
Pesquisadores do Conselho Nacional de Pesquisas do Canadá (National Research Council of Canada) em Ottawa anunciaram, em 1997, a obtenção de laser de diodo com tamanho mais reduzido e com maior potência. Os pesquisadores usaram epitaxia de feixe molecular no modo de crescimento Stranski-Krastanow a temperatura de 530 °C para produzir ilhas uniformes de InAlAs em substrato GaAs e conseguiram produzir um feixe de laser com comprimento de onda de 707 nm com potência de 200 mW [47].

1.4 - SOBRE OS OBJETIVOS DA TESE.

Os objetivos da tese podem ser separados em:

- Síntese de nanocristais de PbS com estabilidade química através da técnica de micelas reversas;
- Produção de filmes estáveis de sol-gel com nanocristais de PbS e recobrimento de lâminas de vidro utilizando duas técnicas de recobrimento;
- Caracterização dos nanocristais e relacionamento de suas propriedades físicas com parâmetros do processo de produção como:
 - Tamanho do nanocristal;
 - Valor da energia de banda proibida - E_g ;
 - Espessura do filme sol-gel segundo as técnicas de recobrimento;
 - Valor da susceptibilidade não-linear de terceira ordem - $\chi^{(3)}$.

O delineamento experimental feito pode ser representado segundo o fluxograma que segue:



ROTA 1 - Experimentos preliminares;

ROTA 2 - Experimentos finais.

Figura 1.1 - Fluxograma das rotas da pesquisa da tese.

Na rota 1 fez-se um estudo quantitativo da sintetização de nanopartículas de sulfeto de chumbo (PbS) pelo método de micelas reversas com conteúdo de água ($W = \frac{H_2O}{AOT}$) igual a quatro, sete e dez, para obter partículas com tamanho de 12 Å, 21 Å e 30 Å, respectivamente, utilizando grupos aminos AES - 2,3-aminoetilaminopropiltrimetoxisilano - $[NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]$ e APS - 3-aminopropiltriethoxisilano - $[NH_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]$ como agente estabilizante e controlador da superfície para estabilização das nanopartículas de PbS.

Após a sintetização de nanopartículas de PbS, foi feito o estudo quantitativo da produção de filmes sol-gel utilizando os alcóxidos metálicos ZNP - propóxido de zircônia IV - $[Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4]$ e MEOS - metiltriethoxisilano - $[CH_3Si(OC_2H_5)_3]$ na solução gel para obtenção de filmes ideais, sem defeitos como bolhas, escamamentos e aglutinações de nanopartículas semicondutoras que é necessário na determinação da

susceptibilidade não-linear de terceira ordem - $\chi^{(3)}$ - em lâminas dopadas. O método utilizado para deposição de filme sobre lâminas de vidro foi o de recobrimento por giramento ou “*spin coating*”.

Através de conclusões levantadas nos experimentos preliminares, procedeu-se com a rota 2, fazendo-se um estudo qualitativo utilizando conteúdo de água igual a 4 e 10, e agente estabilizante AES na síntese de nanopartículas de PbS. Na produção de filmes sol-gel, foi utilizado o alcóxido metálico TMB - **trimetiletoxiborato** - $[B(OCH_3)_3]$ e MEOS - **metiltrietoxisilano** - $[CH_3Si(OC_2H_5)_3]$ na solução gel. Para a deposição de solução sol-gel em lâminas de vidro, foi usado as técnicas de recobrimento por giramento e por mergulhamento ou “*dip coating*”.

Como pontos originais deste trabalho pode-se citar:

- Produção de nanopartículas de PbS estáveis;
- Determinação da susceptibilidade não-linear de terceira ordem - $\chi^{(3)}$ - do PbS como propriedade ótica aplicáveis em fibras óticas, visto que há poucos dados e trabalhos publicados;

Como pontos justificáveis deste trabalho pode-se citar:

- O uso de nanopartículas de PbS, CdS e CdSe como dopantes em vidro é relativamente mais barato que o Er e Nd;
- O processo de micelas reversas é uma das técnicas mais baratas para crescimento de micropartículas semicondutoras em comparação as técnicas de deposição química de vapor e epitaxia de feixe molecular;
- Do processo sol-gel obtém-se filmes finos e requer equipamentos de custo baixo.

Assim, tendo o Laboratório de Materiais, do departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, linhas de pesquisa na área de pós metálicos e cerâmicos, este trabalho, que tem em uma de suas fases a obtenção de pós semicondutores com tamanho

nanométrico, traz uma nova frente de pesquisa de uma das linhas que vários países desenvolvidos têm determinado esforços e aplicado grandes investimentos.

“Os sistemas de comunicações, sem dúvida, são as áreas de desenvolvimento do próximo milênio”.

2 - CONCEITOS BÁSICOS.

2.1 - SEMICONDUTORES.

Semicondutores são usados como detetores óticos, fontes (LEDs e lasers), amplificadores, guias de ondas, moduladores, sensores e elementos óticos não-lineares. Os semicondutores absorvem e emitem fótons por transições entre diferentes níveis de energia permitidos, os quais têm propriedades únicas sob certos aspectos:

- Um material semicondutor não pode ser visto como uma reunião de átomos sem interações;
- Os níveis de energia de semicondutores são em forma de bandas de energia. Na ausência de excitações térmicas (0 K), estas bandas estariam completamente ocupadas por elétrons ou vazias. A banda mais alta preenchida é chamada de banda de valência, e a vazia, de condução. As duas bandas são separadas por um espaço “*gap*” de energia;
- Excitações térmicas e óticas podem fornecer energia a um elétron, causando seu salto da banda de valência para a banda de condução (deixando na banda de valência um estado vazio chamado “buraco”). O processo inverso também pode ocorrer por meio de um processo chamado recombinação elétron-buraco.

Assim, dois processos são fundamentais para operação de quase todos os esquemas opto-eletrônicas de semicondutores:

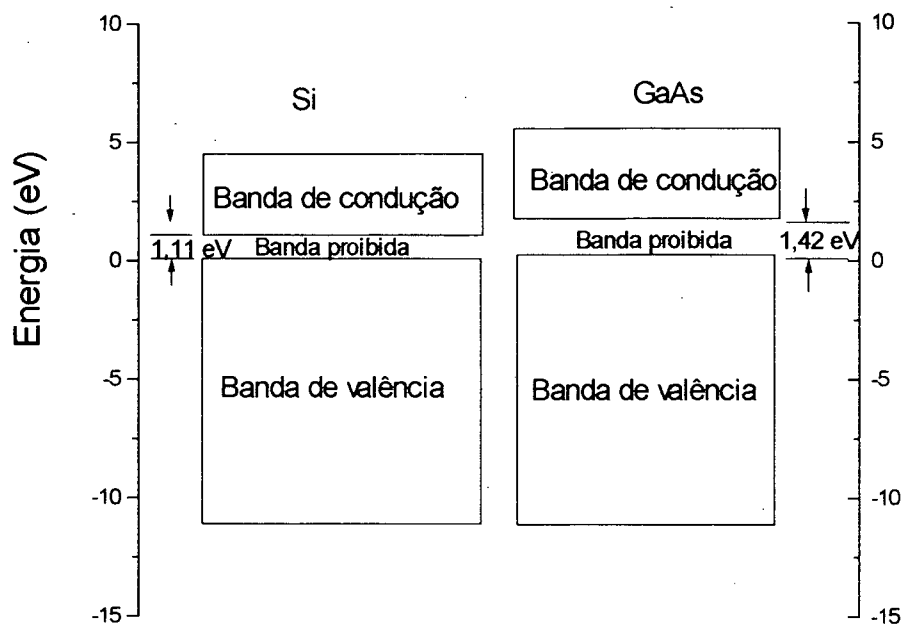
- *A absorção de um fóton pode criar um par elétron-buraco.* Os portadores móveis de carga resultante da absorção pode alterar as propriedade elétricas do material (fotocondutividade);

- *A recombinação de um elétron e um buraco pode resultar na emissão de um fóton.*

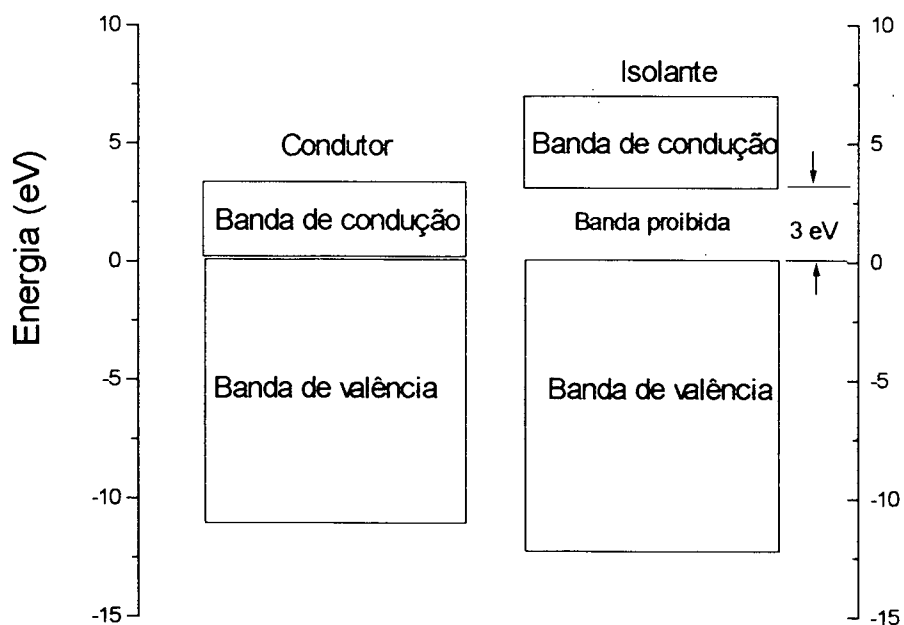
Este processo é responsável pela operação de fontes semicondutoras de luz.

2.2 - BANDAS DE ENERGIA E PORTADORES DE CARGA.

Os átomos de um material no estado sólido tem uma forte interação entre si, sendo que eles não podem ser tratados como entidades individuais. Elétrons de valência não são ligados a átomos individuais, ou seja, interagem com um sistema de átomos como um conjunto. A solução da **Equação de Schroedinger** [10] para a energia do elétron, no potencial periódico criado pela reunião de átomos em um cristal, resulta na formação das bandas de energia. Cada banda contém um grande número de níveis de energia que podem ser aproximados como um contínuo. As bandas de valência e de condução são separados por uma banda proibida de energia - E_g - chamado também de “*bandgap*” de energia, fig. 2.1, a qual tem um importante papel nas propriedades elétricas e óticas do material. Materiais com uma banda de valência preenchida e uma banda proibida de energia elevada (> 3 eV) são isoladores elétricos; aqueles para os quais a banda proibida é menor, ou não existente, são denominados condutores. Semicondutores têm energia de banda proibida que estão na faixa de 0,1 a 3 eV.



a)



b)

Figura 2.1 - Bandas de valência, bandas de condução e bandas proibidas. a) Materiais semicondutores; b) Materiais condutores e isolantes [10].

Segundo o **Princípio de Exclusão de Pauli**, dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico. Em semicondutores elementares, tais como o silício e o germânio, há quatro elétrons de valência por átomo; a banda de valência tem um número de estados quânticos completamente preenchida e a banda de condução, completamente vazia. Conseqüentemente o material não conduz eletricidade na ausência de excitação térmica.

Quando a temperatura aumenta, contudo, alguns elétrons estarão termicamente excitados dentro da banda de condução, onde há uma abundância de estados não ocupados, fig. 2.2.

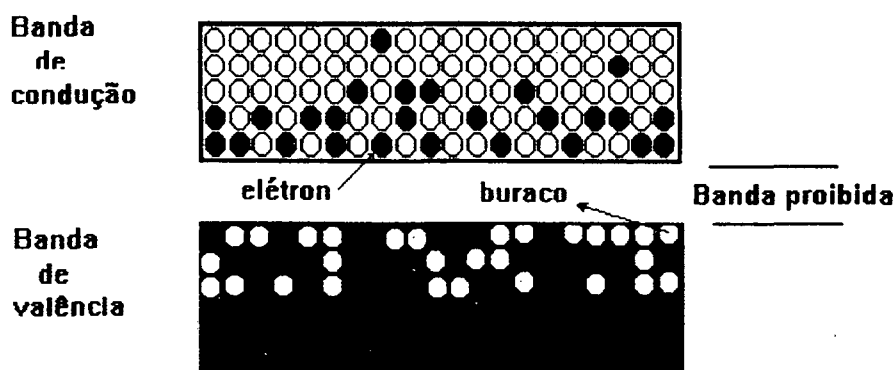


Figura 2.2 - Elétrons na banda de condução e “buracos” na banda de valência a $T > 0$ K [10].

O elétron que sai da banda de valência deixa uma vacância, ou um buraco. O buraco comporta-se como se fosse um elétron com carga positiva de $+e$. Para cada elétron excitado, há criação de um elétron livre na banda de condução e um buraco livre na banda de valência. Os dois portadores de carga são livres para se deslocar sob o efeito de um campo elétrico aplicado e, portanto, gerarem uma corrente elétrica. O material comporta-se como um semicondutor cuja condutividade aumenta com a temperatura e, conseqüentemente, um grande número de portadores móveis são gerados termicamente [10].

O número de elétrons disponíveis para condução elétrica em um material está relacionado com o arranjo dos estados ou níveis de energia da sua ocupação por elétrons [11]. O modelo de BOHR é o mais simples da Mecânica Quântica na qual os elétrons giram em torno do núcleo em órbita estáveis, as quais não emitem energia eletromagnética, tais que o momento angular do elétron é igual a um múltiplo inteiro de h . Baseado nos estudos de PLANCK, BOHR [12] supôs que, quando o elétron passa de uma órbita de energia E_2 para uma órbita de energia E_1 ($E_2 > E_1$), emite energia com uma frequência ν relacionada com a diferença de energia entre os níveis, satisfazendo $E_2 - E_1 = h\nu$. Este modelo é representado na fig. 2.3.

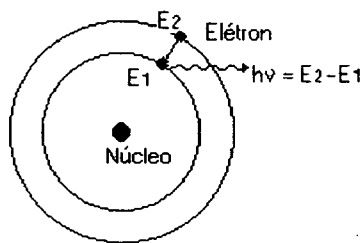


Figura 2.3 - Representação esquemática do átomo de hidrogênio [12].

PLANCK [13] imaginou que a radiação de emissão e absorção não se dava de forma contínua, mas somente segundo quantidades discretas, embora mínimas, chamadas de quanta (quanta é o plural de quantum) [12,13]. Assim, um elétron pode mudar de energia, mas para isto, deve fazer um salto quântico tanto para um nível de energia mais elevado (com absorção de energia), quanto para um nível de energia mais baixo (com emissão de energia). Posteriormente, o modelo atômico de BOHR encontrou algumas limitações significantes para descrever vários fenômenos envolvendo elétrons. Quando o espectro do hidrogênio é examinado com mais cuidado, verifica-se que as linhas previstas pela teoria de BOHR são na realidade compostas de várias linhas muito próximas, que constituem a chamada *estrutura fina do espectro*, estudo realizado por BALMER [13], que pode ser explicado a partir dos princípios da Mecânica Quântica. No modelo de onda mecânica, uma subdivisão da Mecânica Quântica, um elétron exibe ambos comportamentos: como onda; e como partícula, e o movimento de um elétron é descrito

pela matemática que envolve o movimento de onda. Desta forma, os elétrons não são tratados como partículas movendo em órbitas discretas, mas sim, a probabilidade do elétron estar em vários lugares ao redor do núcleo, fig. 2.4.

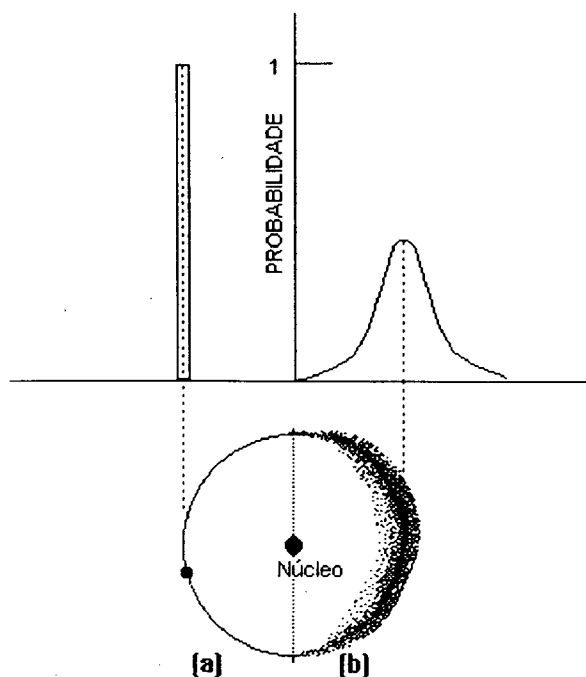


Figura 2.4 - Comparação dos modelos atômicos de (a) Bohr e (b) em termos de distribuição [11].

Em 1925, SCHROEDINGER [12] criou a Mecânica Ondulatória partindo da teoria de BROGLIE [12], equação 1, para definir o comprimento de onda do elétron e propôs que o movimento de um elétron, submetido a um potencial V , obedece a equação 2.

$$\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v} \quad \text{Equação 1}$$

Onde h é a constante de Planck, m_e a massa do elétron e v a velocidade da partícula.

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi(\vec{r}, t) - V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad \text{Equação 2}$$

Onde $\hbar = h/2\pi$; $\vec{r} = (x,y,z)$ é o vetor que define a posição do elétron; t é o tempo; m_e é a massa do elétron e $V(\vec{r}, t)$ é o potencial a que está submetido o elétron e $i = \sqrt{-1}$. A função $\psi(\vec{r}, t)$ que aparece na equação 2 é chamada de função de onda do elétron. A equação 2, também é conhecida como **Equação de Schroedinger**, e tem como justificativa o fato de que sua aplicação conduz a resultados teóricos que concordam com os dados experimentais [12,13].

2.3 - RELAÇÃO DE ENERGIA-MOMENTO.

A energia E e o momento p de um elétron no espaço livre é relacionada pela equação 3.

$$\frac{p^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad \text{Equação 3}$$

Onde p é a magnitude do momento e k ($k = \frac{p}{\hbar}$) é a magnitude do vetor onda que está associado com a função de onda do elétron. O movimento de elétrons na banda de condução, e os buracos, na banda de valência de um semicondutor está sujeito a diferentes condições termodinâmicas. Os elétrons e os buracos são governados pela equação de Schroedinger e pela periodicidade da rede do material (cristais ou amorfos). A relação $E-k$ é uma parábola simples, conforme mostra a figura 2.5 para os materiais Si e GaAs. A energia E é uma função periódica dos componentes (k_1, k_2, k_3) do vetor k , com periodicidades $(\pi/a_1, \pi/a_2, \pi/a_3)$, onde a_1, a_2, a_3 são os parâmetros de rede da estrutura cristalina do semicondutor.

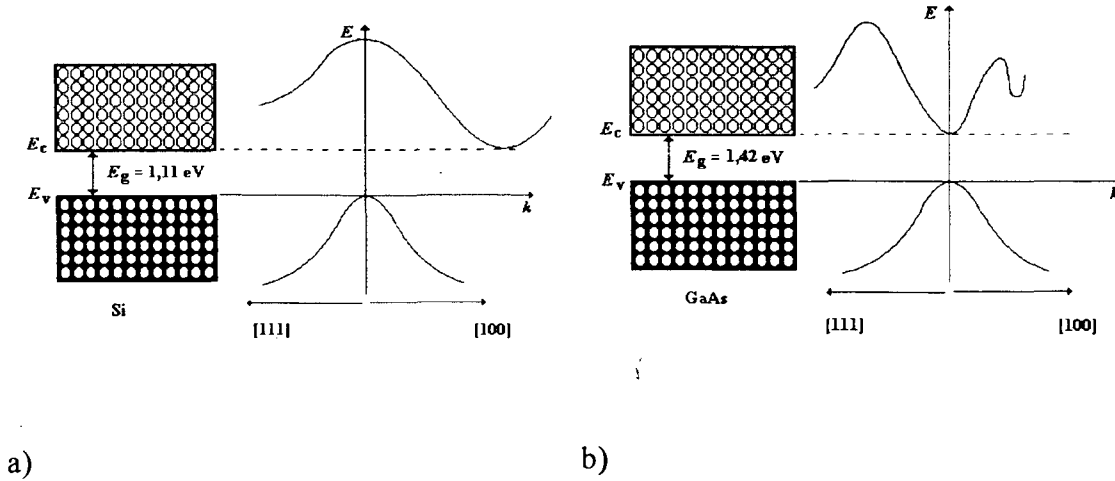


Figura 2.5 - Função $E-k$ para o Si e GaAs ao longo das direções $[100]$ e $[111]$ do cristal [10].

2.3 - MATERIAIS SEMICONDUTORES.

Vários elementos do grupo IV da tabela periódica são semicondutores. Os mais importantes são silício (Si) e germânio (Ge). Atualmente, os circuitos integrados e componentes eletrônicos são fabricados do silício, entretanto, o silício não é apropriado para fabricação de fotoemissores devido a sua banda proibida de energia indireta (ver figura 2.5). Semicondutores cujas banda de valência máxima e a banda de condução mínima correspondem ao mesmo momento são chamados de materiais de “*gap*” direto. Compostos formados da combinação dos elementos do grupo III com os elementos do grupo IV e os elementos do grupo II com os do grupo VI comportam-se como importantes semicondutores com fins óptico-eletrônicos. A tabela 2.1 mostra uma seção da tabela periódica [10].

II	III	IV	V	VI
	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In		Sb	Te
Hg				

Tabela 2.1 - Seção da tabela periódica [10].

Estes elementos podem formar compostos binário, **GaAs**, **AlP**; compostos ternários, **Al_xGa_{1-x}As**, ou compostos quaternários, **In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y**, com diferentes energias de banda proibida - E_g , comprimento de onda de banda proibida ($\lambda_g = hc_o / E_g$) e “*gap*” tipo direto ou indireto. Vários destes compostos são usados para fabricação de fotodetectores e fontes (LEDs e lasers). A figura 2.6 mostra alguns destes compostos com a energia de banda proibida e as constantes de rede. Os compostos formados pelos elementos do grupo II (Zn, Cd, Hg) e com os do grupo VI (S, Se, Te) da tabela periódica são bastante úteis como dispositivos opto-eletrônicos, particularmente em comprimentos de ondas menores do que 0,5 μm e comprimentos de ondas maiores do que 5,0 μm como mostra na figura 2.7. **HgTe** e **CdSe**, por exemplo, tem um parâmetro de rede próximos, tal que um semicondutor ternário como **Hg_xCd_{1-x}Te** é um material apropriado para fabricação de detectores para faixa do infravermelho. Também para esta faixa são usados compostos como **Pb_xSn_{1-x}Te** e **Pb_xSn_{1-x}Se**. Aplicações incluem visões noturnas, imagens térmicas e comunicações [10]. O Apêndice A mostra estruturas cristalinas e parâmetros de rede (constantes de rede) de alguns destes compostos semicondutores [48,55].

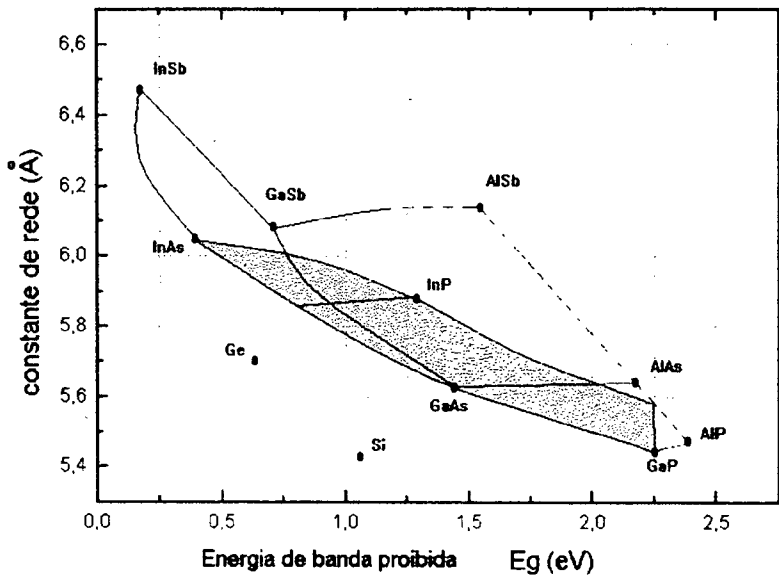


Figura 2.6 - Constantes de rede, energias de bandas proibidas para Si, Ge e compostos binários do grupo III-V [10].

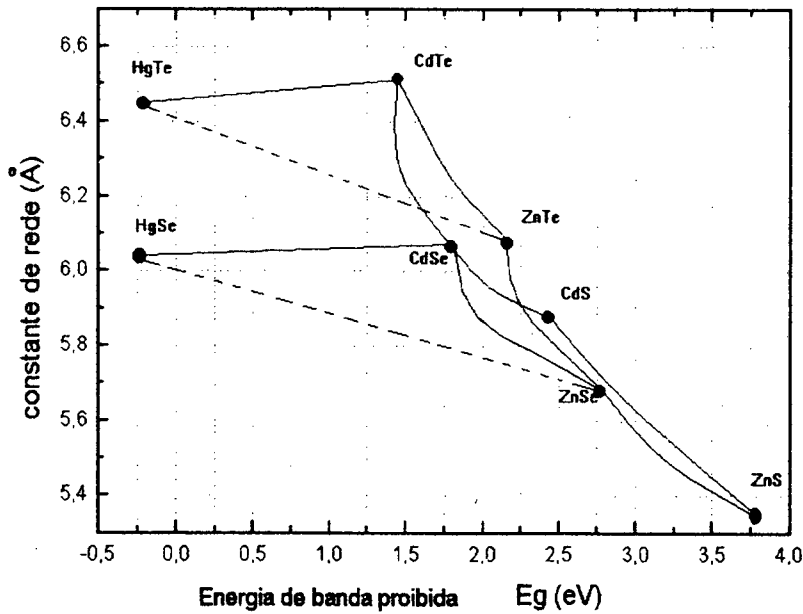


Figura 2.7 - Constante de rede e energias de banda proibida para alguns importantes compostos binários do grupo II-VI [10].

A energia de banda proibida, em semicondutores, varia com a pressão e temperatura e com a distância interatômica.

A tabela 2.2 mostra parâmetros comumente usados para alguns semicondutores [14].

	E_g^o (0 °K)	E_g (300 °K)	Índice de refração (n)	Massa efetiva		Constante dielétrica estática	Constante de rede (Å)
				m_e	m_h		
Si	1,17	1,11	3,44	0,19	0,52	11,7	5,43
Ge	0,74	0,67	4,00	0,08	0,30	16,3	5,66
GaN	3,50	3,40	2,40	0,20	0,80	12,0	5,16
GaP	2,40	2,25	3,37	0,13	0,67	10,0	5,45
GaAs	1,52	1,43	3,40	0,07	0,50	12,0	5,65
GaSb	0,81	0,69	3,90	0,04	0,39	15,0	6,09
InP	1,42	1,28	3,37	0,07	0,40	12,1	5,87
InAs	0,43	0,36	3,42	0,02	0,33	12,5	6,06
InSb	0,23	0,17	3,75	0,01	0,18	18,0	6,48
ZnO	--	3,20	2,02	0,32	0,27	7,9	5,21
ZnSe	2,80	2,58	2,89	0,17	--	8,1	5,67
ZnTe	2,39	2,20	3,56	0,15	--	9,7	6,10
CdS	2,58	2,53	2,50	0,20	0,70	8,9	6,71
CdSe	1,85	1,74	--	0,13	0,40	10,6	7,01
CdTe	1,60	1,50	2,75	0,11	0,35	10,9	6,48
HgTe	-0,28	-0,15 0,14	3,70	0,03	0,30	20,0	6,42
CuCl	3,40	--	2,10	0,43	4,20	7,9	5,40

Tabela 2.2 - Alguns compostos semicondutores e parâmetros [14].

2.4 - PROPRIEDADES ÓTICAS.

Quando um feixe de luz encontra uma interface entre dois meios, ex. do ar para dentro de uma substância sólida, ele sofre reflexão e refração. Além disto, parte da radiação da luz pode ser absorvida pelo meio em que se propaga. Em outras palavras, ao se iluminar uma amostra, com intensidade I_o , pode-se notar que parte desta intensidade é refletida nas interfaces, parte é absorvida pela amostra e outra parte emerge do outro lado (transmitido), conforme mostra a figura 2.8.

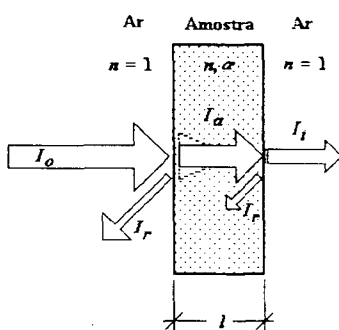


Figura 2.8 - Esquema da incidência de um feixe luz que encontra interfaces entre dois meios.

A intensidade do feixe incidente I_o para a superfície do meio sólido deve ser igual a soma das intensidades transmitidas, absorvidas e refletidas, respectivamente, I_t , I_a , e I_r , dada pela equação 4 abaixo:

$$I_o = I_t + I_a + I_r \quad \text{Equação 4}$$

Os materiais metálicos são inteiramente opacos no espectro da luz visível, isto é, toda radiação de luz é absorvida ou refletida ou ambas. Materiais isolantes podem ser transparentes e alguns materiais semicondutores são transparentes e outros são opacos [11]. Um material homogêneo e transparente, como o vidro, é caracterizado por uma constante, o índice de refração ($n \geq 1$), que indica que a velocidade de propagação da luz

naquele meio (c) é menor que a velocidade de propagação da luz no vácuo ($c_0 = 3 \times 10^8$ m/s). Assim,

$$c = \frac{c_0}{n}$$

Equação 5

Cristais com estrutura cúbica são isotrópicos, onde o índice de refração independe da direção de propagação e da polarização da luz. Cristais com outras estrutura são anisotrópicos e seus índices de refração são função da orientação e da polarização. A tabela 2.3 mostra os índices de refração para vários materiais.

Material	Índice médio de refração
Silica	1,46
Soda-lime	1,51
Pyrex	1,47
Dense optical flint glass	1,65
Corundum (Al ₂ O ₃)	1,76
Periclase (MgO)	1,74
Quartzo (SiO ₂)	1,55
Spinel (MgAl ₂ O ₄)	1,72
Politetrafluoretileno	1,35
Polietileno	1,51
Polistireno	1,60
Polimetilmetacrilato	1,49
Polipropileno	1,49
Heptano	1,38
Etanol	1,36

Tabela 2.3 - Índices de refração para alguns materiais transparentes [11,32].

A refletividade pode ser expressa pela razão entre a intensidade do feixe refletido e a intensidade do feixe incidente, dada pela equação 6:

$$R = \frac{I_r}{I_o}$$

Equação 6

A intensidade do feixe transmitido pode ser expressa pela equação 7:

$$I_t = I_o (1 - R)^2 e^{-\alpha l}$$

Equação 7

Onde α é o coeficiente de absorção (mm^{-1}) que varia com o comprimento de onda da radiação incidente, e l é a espessura do material na qual atravessa o feixe [11].

Alguns materiais são capazes de absorver energia e reemitir luz visível em um fenômeno chamado luminescência. Ao absorver energia, um elétron pode ir para um estado excitado. Esta energia pode ser fornecida por meio de fótons com energia maior do que a energia de banda proibida do material. Processos não radioativos fazem com que o elétron deexcite para o nível mais baixo da banda de condução se $1,8 \text{ eV} < h\nu < 3,1 \text{ eV}$, de onde podem retornar à banda de valência com emissão de um fóton. A energia absorvida pode ser suprida como energia mais elevada de radiação eletromagnética tal como luz ultravioleta, ou outras fontes como calor, energia mecânica ou energia química. A luminescência é classificada de acordo com a grandeza do tempo entre o evento de absorção e reemissão. Se a reemissão ocorre para tempos muito menores que um segundo, o fenômeno é chamado de fluorescência; e para tempos maiores, fosforescente [11]. Os semicondutores lasers são um bom exemplo para mostrar como as propriedades óticas e elétricas são, de fato, intimamente relacionadas. Quando se olha para um semicondutor, nota-se que eles usualmente apresentam uma coloração, amarelo claro para CdS, laranja para ZnSe, vermelho para Cu_2O ou preto metálico para GaAs de acordo com o valor de energia da banda proibida[14]. Um exemplo simplificado de um experimento de absorção, para determinar as propriedades óticas e indiretamente a energia de banda proibida, é

representado esquematicamente na fig. 2.9. Luz monocromática de intensidade I_o é incidida sobre a amostra. Um detector mede a intensidade transmitida I_t , fig. 2.9 a). Variando o comprimento de onda de I_o , obtém-se o espectro de absorção mostrado na fig. 2.9 b). A absorção, fig 2.9 b) é típica de um semicondutor do tipo GaAs.

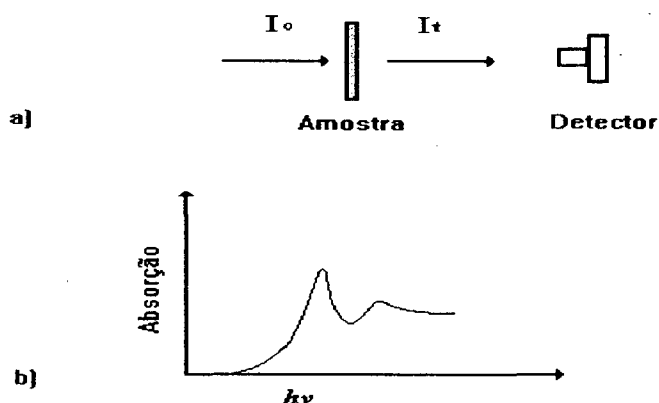


Figura 2.9 - a) Esquema de um experimento de transmissão. a) transmissão de um feixe de laser através de um semicondutor.; b) Um espectro típico de absorção do semicondutor GaAs [14].

A linha característica do espectro de absorção na figura 2.9 b) é uma manifestação direta da interação coulombiana originadas da atração entre elétron e buraco, o qual conduz à formação de um estado de fronteira do par elétron-buraco, o éxciton. Estes éxcitons, podem ser descritos similarmente como os átomos de hidrogênio, onde o próton é substituído por uma partícula com carga $+e$ e com massa efetiva do buraco. O coeficiente de absorção e o índice de refração têm um comportamento não linear com a intensidade da luz excitante [14]. Na figura 2.10 é mostrado como o espectro de absorção é afetado quando se ilumina a amostra com um feixe de alta intensidade I_p de uma outra fonte de laser. A linha pontilhada é o espectro de absorção nesta condição. Observe que o coeficiente de absorção é negativo para alguns comprimentos de onda, indicando que a luz transmitida I_t é mais intensa do que a luz incidente I_o . Esta absorção negativa aparece como uma amplificação da luz e a região de espectro negativo é chamado de região de ganho ótico.

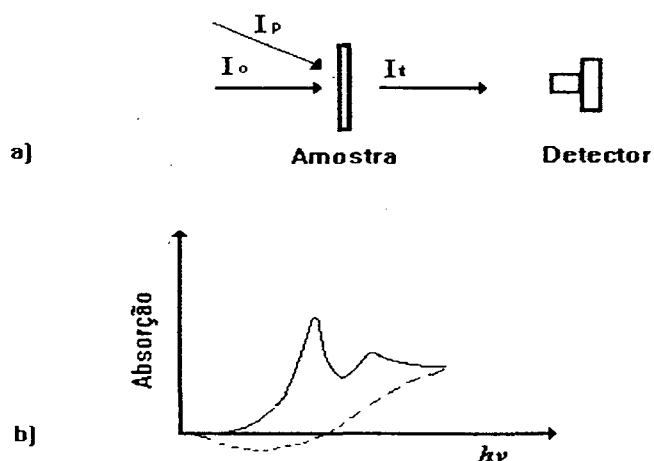


Figura 2.10 - Esquema de um experimento de transmissão. a) Transmissão com dois feixes incidentes de laser (I_o com baixa intensidade - I_p com intensidade elevada; b) Espectros de absorção do semiconductor: na ausência de I_p (curva contínua), e na presença de I_p , (curva pontilhada) [14].

Em adição às propriedades óticas, é interessante investigar a resposta de semicondutores sob excitações de pulsos curtos. Nas últimas décadas tem sido feito progressos significantes na produção de pulsos óticos da ordem de femtosegundo ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$).

Os recentes avanços em técnicas de crescimento de cristais têm permitido a produção de nanoestruturas de semicondutores. Estas estruturas são tão pequenas que suas propriedades eletrônicas e óticas divergem substancialmente daqueles como um todo ou conjunto - “**bulk**” - (cristal de grandes dimensões) [1,4,10,14]. Nestas nanoestruturas, a função da onda de um par elétron-buraco são confinados dentro do material, dando o chamadô **efeito de confinamento quântico**. Do mais comum destas estruturas de semicondutores são os poços quânticos - “*quantum well*” ou “*quantum film*”, onde os elétrons são confinados em uma dimensão espacial [14,15,16]. Poços quânticos, usando

por exemplo GaAs, podem ser obtidos por várias técnicas, como epitaxia de feixe molecular para depositar várias camadas de GaAs entre camadas de um outro material com uma energia de banda proibida maior, como $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$, com uma concentração típica de alumínio na faixa de $0 < x < 0,4$. Se o arranjo for feito em várias camadas e repetidas várias vezes denomina-se múltiplos poços quânticos ou **sanduíche de poços quânticos**. Se o confinamento for em duas dimensões, a estrutura é chamada de linha quântica - “*quantum wire*”, e se o confinamento for em três dimensões [17], então é chamada de **pontos quânticos** - “*quantum dots*”. A figura 2.11 mostra, esquematicamente, três formas quânticas de semicondutores. A figura 2.12 mostra um típico sanduíche de poços quânticos.

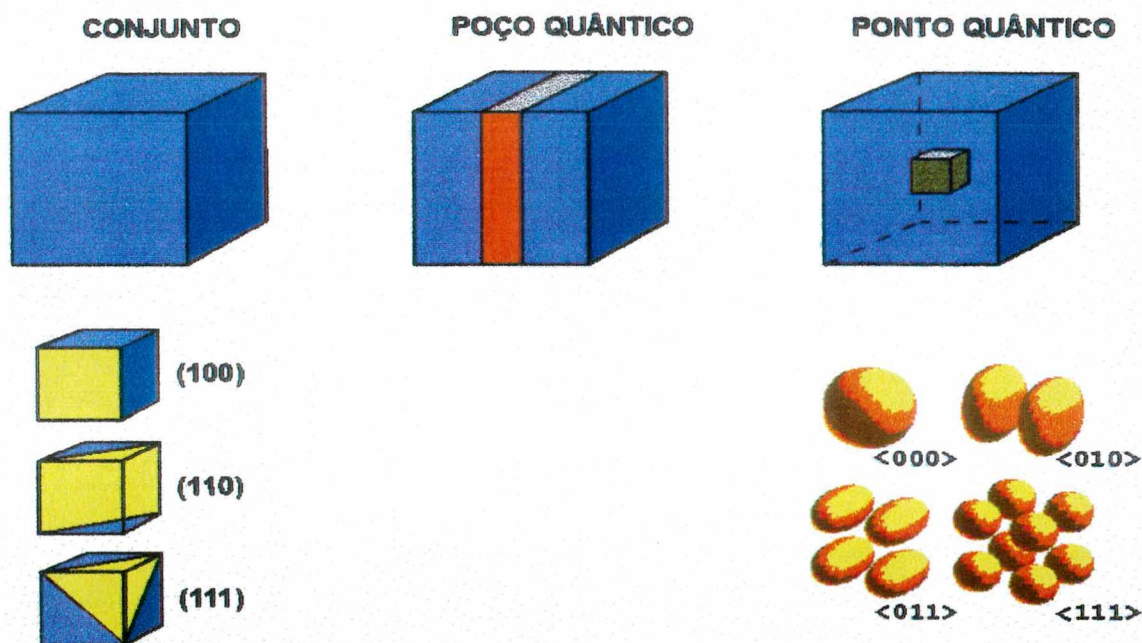


Figura 2.11 - Conjunto, poço quântico e pontos quânticos [15].

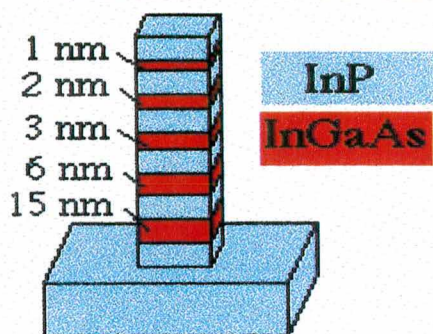


Figura 2.12 - Esquema de um sanduíche de poços quânticos [16].

A figura 2.13 mostra uma imagem de nanopartículas de CdSe por microscópio eletrônico de tunelamento.

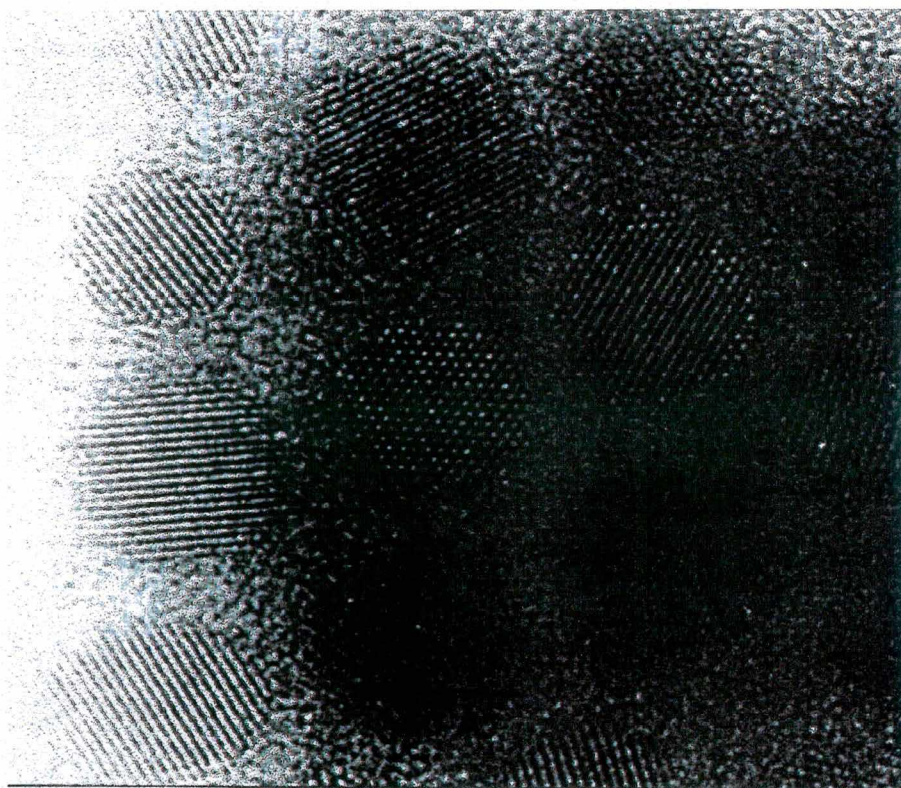


Figura 2.13 - Micrografia por microscópio eletrônico de tunelamento mostrando muitas nanopartículas de CdSe [18].

2.5 - PROPRIEDADES ÓTICAS LINEARES DE SEMICONDUCTORES: ÉXCITONS.

Os éxcitons são análogos aos pósitrons, na qual um elétron é ligado a um pósitron através da interação coulombiana. Nos éxcitons, o elétron é ligado ao buraco e esta “quase partícula” é eletricamente neutra. O éxciton é livre para mover como uma entidade através do cristal, similar a um átomo real no espaço. Os éxcitons são responsáveis pelas intensas linhas de absorção que ficam mais abaixo da energia de banda proibida numa região esperada ser transparente. O processo de absorção de um fóton corresponde a criação direta de um éxciton dentro do cristal. Em éxcitons de Wannier [14], o raio de Bohr é grande em comparação ao comprimento da rede da célula unitária. Esta condição é encontrada em muitos semicondutores do tipo II-VI e III-V. De outra forma, o caso de éxciton de Frenkel [14] é realizado quando o raio de Bohr do éxciton é da ordem de, ou muito menor do que, uma célula unitária atômica. Éxciton de Frenkel [14] existe em semicondutores, isoladores e alguns materiais orgânicos com valor elevado de energia de banda proibida.

2.5.1 - A Equação de Wannier.

Para estudar as modificações coulombianas das propriedades óticas lineares de semicondutores na aproximação de Wannier, é suficiente tratar o caso de um único par elétron-buraco. O efeito da rede atômica periódica, o qual dá um elevado potencial periódico, é incorporado nas massas efetivas m_e e m_h respectivamente do elétron e buraco [14]. Para o caso de um material de “gap” de energia direta, escreve-se o éxciton com a função da onda ψ com a combinação linear das funções de Bloch do elétron e do buraco [14].

$$\psi(r_e, r_h) = \sum_{K_e, K_h} \Phi(K_e, K_h) \phi_{ck_e}(r_e) \phi_{vk_h}(r_h) \quad \text{Equação 8}$$

$$\psi(r_e, r_h) = \sum_{K_e, K_h} \Phi(K_e, K_h) u_{c k_e}(r_e) e^{i k_e \cdot r_e} u_{v k_h}(r_h) e^{i k_h \cdot r_h}$$

onde $\Phi(K_e, K_h)$ é um coeficiente de expansão, dependente dos vetores de onda elétron e buraco, K_e e K_h respectivamente. $\phi_{c k_e}(r_e)$ descreve a função de Bloch para um elétron na banda de condução com o vetor onda K_e na posição r_e . Similarmente, $\phi_{v k_h}(r_h)$ representa a função de Bloch para um buraco na banda de valência com o vetor onda K_h na posição r_h . Em geral, a parte atômica da função de onda de Bloch (que é $u_{c k_e}$ e $u_{v k_h}$) varia ligeiramente com K_e e K_h . Assim, parte-se com um “gap” de energia direto do material com extrema banda ao centro da zona Brillouin e leva-se os valores da parte atômica da função de onda de Bloch em $K_e = K_h = 0$,

$$\psi(r_e, r_h) \cong u_{co} u_{vo} \sum_{K_e, K_h} \Phi(K_e, K_h) e^{i k_e \cdot r_e} e^{i k_h \cdot r_h}$$

$$\psi(r_e, r_h) \cong u_{co} u_{vo} \Phi(r_e, r_h), \quad \text{Equação 9}$$

onde:

$$\Phi(r_e, r_h) = \sum_{K_e, K_h} \Phi(K_e, K_h) e^{i k_e \cdot r_e} e^{i k_h \cdot r_h} \quad \text{Equação 10}$$

é chamada função envelope do éxciton. Esta função descreve a relação de movimento do elétron-buraco em uma escala grande comparada às distâncias interatômicas e obedece a equação de Schroedinger [14],

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon_o |r_e - r_h|} \right) \Phi = \epsilon \Phi \quad \text{Equação 11}$$

onde $\frac{e^2}{\epsilon_o |r_e - r_h|}$ é o potencial de Coulomb e ϵ_o é a constante dielétrica do vácuo. A energia ϵ é definida com a energia de banda proibida - E_g . A equação de Schrödinger é matematicamente idêntica àquela do átomo de hidrogênio e segue os mesmos procedimentos padrões para desenvolvê-la. Fazendo $r = r_e - r_h$ e $1/m_r = 1/m_e + 1/m_h$ reduz a equação acima a:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_r} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{\epsilon_o r} \right) \Phi(r) = \epsilon_r \Phi(r) \quad \text{Equação 12}$$

Os autovalores de energias são obtidas como:

$$\epsilon_r = \epsilon_{n,l,m} = -\frac{m_r e^4}{2\hbar^2 \epsilon_o^2} \left(\frac{1}{n^2} \right) \equiv -E_B \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad \text{Equação 13}$$

onde os inteiros $n = 1, 2, \dots$; $l = 0, 1, \dots, n-1$; e $m = -l, \dots, +l$ são os números quânticos: principal, orbital, e magnéticos respectivamente. E_B é a energia éxciton de Rydberg [14], a qual é freqüentemente escrita por:

$$E_B = \frac{m_r e^4}{2\hbar^2 \epsilon_o^2} = \frac{e^2}{2a_B \epsilon_o} = \frac{\hbar^2}{2m_r a_B^2} \quad \text{Equação 14}$$

onde:

$$a_B = \frac{\epsilon_o \hbar^2}{m_r e^2} \quad \text{Equação 15}$$

“ a_B ” é o raio de Bohr do éxciton. A energia de ligação do éxciton é, às vezes, difícil de determinar com alta precisão experimental, assim, as linhas de série do hidrogênio é raramente observada com mais de dois termos. A equação acima mostra que a energia de ligação do éxciton é inversamente proporcional ao raio de Bohr do éxciton. Para o CdS, $E_B = 27$ meV e $a_B = 28$ Å, enquanto que para o GaAs, $E_B = 4,2$ meV e $a_B = 140$ Å. Para o PbS, $a_B = 72$ Å [14]. O Apêndice B mostra o cálculo de raio de Bohr e energia de ligação para alguns compostos semicondutores.

2.5.2 - Absorção ótica em pontos quânticos.

Para microcristais com raio R na faixa de $a \ll R \leq a_B$, onde a é o parâmetro de rede do semicondutor e a_B o raio de Bohr do éxciton, as propriedades de um único elétron são determinadas pela periodicidade da rede. O par elétron-buraco, quando excitado oticamente, é influenciado pelo tamanho do microcristal. A figura 2.14 mostra esquematicamente um cristal grande de um semicondutor, na qual o raio de Bohr do éxciton é menor que o raio médio (R) do cristal e, na figura 2.15 é mostrado um nanocristal de um mesmo semicondutor, cujo raio médio é menor que o raio de Bohr do éxciton. Neste caso, o microcristal exibe o efeito de confinamento quântico.

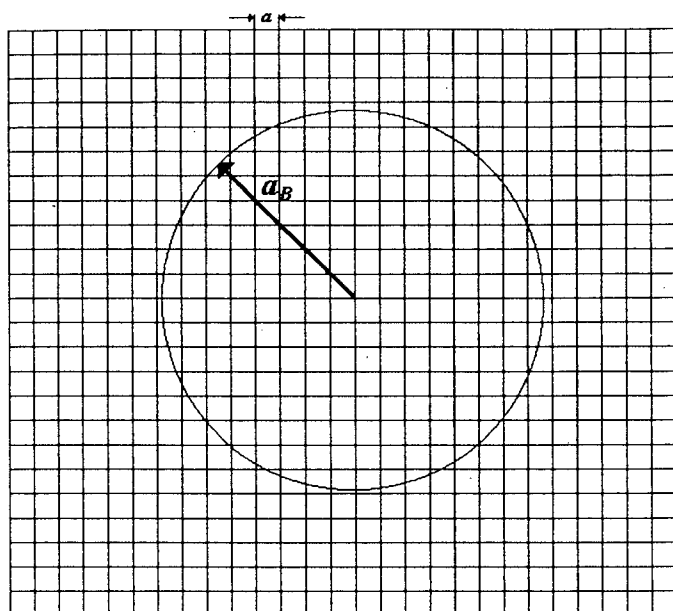


Figura 2.14 - Conjunto de células unitárias de um cristal semicondutor (macrocristal) e o raio de Bohr do éxciton. O raio do cristal é maior que o definido pelo raio de Bohr do éxciton.

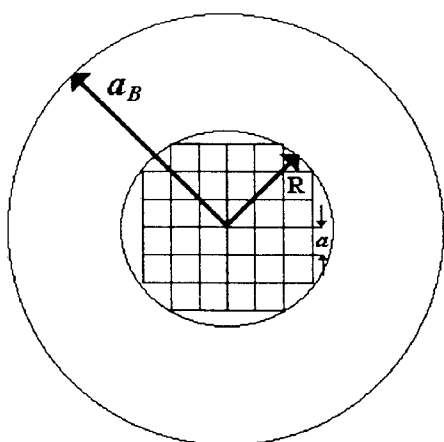


Figura 2.15 - Conjunto de células unitárias de um cristal semicondutor (nanocristal) e o raio de Bohr do éxciton. Neste caso, o raio do cristal é menor que o definido pelo raio de Bohr do éxciton. O nanocristal exibe efeito de confinamento quântico.

Muitos laboratórios têm tentado fabricar nanopartículas ou nanocristais usando várias técnicas [14-18, 20-23, 30-44]. Têm-se demonstrado que vidros dopados com nanocristais de CdS, CdSe, CdTe, CuCl ou CuBr podem ser fabricados, exibindo efeito de

confinamento quântico e os nanocristais tem distribuição aleatória na matriz vítrea. A figura 2.16 mostra o espectro de absorção linear de duas amostras de quantum dots de CdS em vidro a temperatura ambiente. O espectro nomeado como “bulk” refere-se ao vidro com microcristais bastante grandes, cujo raio de Bohr do éxciton é menor que o tamanho da partícula. O espectro nomeado “QD” refere-se a amostra com nanocristais. O efeito de confinamento quântico é claramente observada nesta amostra, onde se observa o surgimento de absorção da luz, para determinados comprimentos de onda e, conseqüentemente a reemissão de luz.

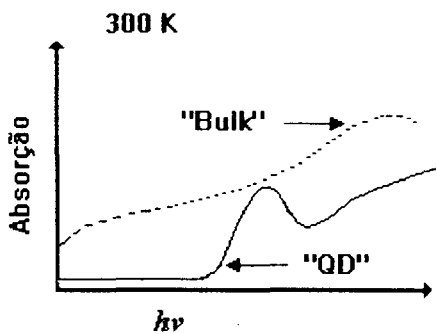


Figura 2.16 - O espectro de absorção linear em temperatura ambiente de duas amostras de microestruturas de CdS em vidro com dois tamanhos distintos[14].

A faixa de transição do “QD” é melhor definida do que a faixa de transição do “bulk”. Estas diferenças também ocorrem quando os cristais não têm o mesmo tamanho, ou seja, quando há muitas partículas com raios diferentes. A frequência de transição é uma função do raio da partícula. Desta forma, o coeficiente de absorção de um ponto quântico pode ser dada como função da frequência do fóton dada pela equação 16:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\omega}{\hbar c_0 \sqrt{\epsilon_0}} \sum_i |d_{oi}|^2 \frac{\gamma_i}{\gamma_i^2 + (\omega_i - \omega)^2} \quad \text{Equação 16}$$

A figura 2.17 mostra curvas de absorção de vidro dopado com nanopartículas de CdS na qual foi controlado a dispersão do tamanho das nanopartículas. A curva

representada por 5% significa que para um raio médio de 20 Å, 95% das nanopartículas distribuem-se no intervalo de $20 \text{ Å} \pm 4 \text{ Å}$, considerando uma distribuição normal do tamanho da nanopartícula. A curva representada por 10% significa que para um raio médio de 20 Å, 90% das nanopartículas distribuem-se no intervalo de $20 \text{ Å} \pm 4 \text{ Å}$ e assim sucessivamente. Quanto mais homogêneo for o tamanho das nanopartículas dopadas, mais bem definido será a determinação da energia de banda proibida.

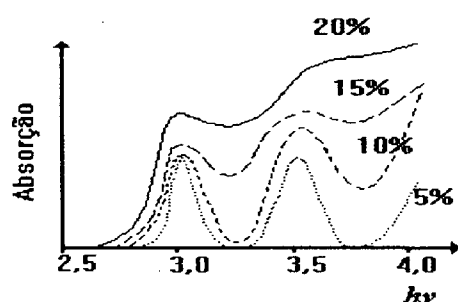


Figura 2.17 - Espectro de absorção de pontos quânticos de CdS. As curvas correspondendo a 20%, 15%, 10%, 5% referem-se às dispersões do tamanho de partículas para um raio médio de 20 Å em uma distribuição normal com desvio padrão de 4 Å.

É praticamente impossível produzir nanocristais com o mesmo tamanho, visto que, para um cristal de CdS com raio de 20 Å, cujo parâmetro de rede é de 6,7 Å, implica que este cristal seja formado por, aproximadamente, 216 células unitárias. A figura 2.18 mostra uma configuração tridimensional de um cristal perfeito formado por 216 células unitárias.

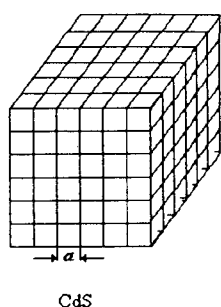


Figura 2.18 - Esquema de um nanocristal de CdS com raio médio de 20 Å. O parâmetro de rede "a" mede 6,7 Å.

Considerando que, nos casos gerais, há muitas partículas com diferentes tamanhos, a equação 16 pode ser dada por $f(R)$ em torno de um valor médio de R , expressa pela equação 17:

$$\alpha(\omega)_{aver} = \int_0^{\infty} dR \cdot f(R) \cdot \alpha(\omega)_R \quad \text{Equação 17}$$

2.6 - PROPRIEDADES ÓTICAS NÃO-LINEARES.

Desde a operação do primeiro laser em 1960 por MAIMANN [19], e a observação da geração de segunda harmônica da luz do laser em um cristal de quartzo um ano depois por FRANKEN, HILL, PETERS e WAINREICH [19], o campo da ótica não-linear tornou-se de forte interesse [19]. Por longo tempo na história ótica, acreditava-se que todo meio ótico era linear e tinha como consequência os seguintes pensamentos [10]:

- As propriedades óticas como, índice de refração e o coeficiente de absorção são independentes da intensidade da luz;
- A frequência da luz não pode ser alterada pela sua passagem através do meio;
- A luz não pode interagir com a luz: dois feixes de luz na mesma região de um meio ótico linear pode ter nenhum efeito neles.

A invenção do laser permitiu examinar o comportamento da luz em materiais óticos em intensidades mais elevadas. Muitos experimentos elucidam que o meio ótico faz, de fato, exibir comportamento não-linear, exemplificada pelas seguintes observações:

- O índice de refração, e conseqüentemente a velocidade da luz em um meio ótico, muda com a intensidade da luz;
- A luz pode alterar sua frequência ao atravessar um material ótico não-linear;
- A luz pode controlar luz por intermédio de um meio não-linear.

Linearidade ou não-linearidade é uma propriedade do **meio**, através da qual a luz propaga-se, mais do que uma propriedade da **luz** por si mesma. As propriedades de um meio dielétrico são completamente descritas com uma relação entre o vetor densidade de polarização $\mathbf{P}(\mathbf{r},t)$ e o vetor campo elétrico $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$, bem como o seu equivalente da parte magnética.

De uma maneira simplificada, um meio dielétrico linear é caracterizado por uma relação linear entre a densidade de polarização \vec{P} e o campo elétrico \vec{E} , dado por:

$$\vec{P} = \epsilon_m \vec{\chi} \vec{E} \quad \text{Equação 18}$$

onde ϵ_m é a constante dielétrica do meio e $\vec{\chi}$ é um tensor denominado susceptibilidade do meio. $\vec{\chi}$ pode, por exemplo, modificar a direção de \vec{E} , ou então, induzir uma polarização não paralela ao campo - isso ocorre normalmente em cristais sem simetria. Um meio dielétrico não-linear é caracterizado por uma relação não-linear entre \vec{P} e \vec{E} , conforme ilustra a figura 2.19 [10].

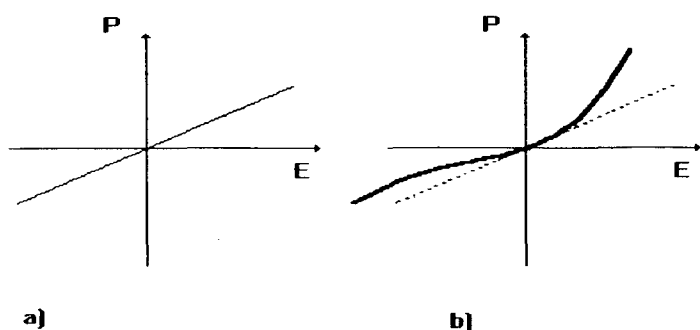


Figura 2.19 - a) um meio dielétrico linear, b) um meio não-linear [10].

A não-linearidade pode ser de origem microscópica e macroscópica. A densidade de polarização “**P**” é um produto do momento dipolo “ ρ ”, a qual é induzida pela aplicação de um campo elétrico “**E**”, e o número de densidade de momento dipolo “**N**”, assim $\mathbf{P} = \rho \cdot \mathbf{N}$. O comportamento não-linear pode ter origem em ambas: em ρ e **N**. A relação entre ρ e **E** é linear, quando **E** é pequeno, mas torna-se não-linear quando **E** adquire valores comparáveis com o campo elétrico interatômico (tipicamente na ordem de 10^5 a 10^8 V/m). Uma outra possível origem de uma resposta não-linear de um material ótico é a dependência de **N**. Um exemplo é um laser para qual o número de átomos ocupando os níveis de energia envolvidos na absorção e emissão de luz são dependentes da intensidade do feixe. Assim, campos elétricos externos aplicados são pequenos em comparação às características interatômicas ou campo cristalino. Sob estas circunstância é possível expandir a função que rege **P** e **E** na série de Taylor:

$$\mathbf{P} = a_1 \mathbf{E} + \frac{1}{2} a_2 \mathbf{E}^2 + \frac{1}{6} a_3 \mathbf{E}^3 + \dots \quad \text{Equação 19}$$

Os coeficientes a_1 , a_2 , a_3 são as primeira, segunda e terceira derivadas de **P** com **E** em **E** = 0. Estes coeficientes são constantes características do meio, $a_1 = \epsilon_m \cdot \chi$, onde χ é a susceptibilidade do meio, a qual está relacionada a constante dielétrica e ao índice de refração ($n^2 = \epsilon / \epsilon_0 = 1 + \chi$). O primeiro termo é a parte linear, o segundo é a não-

linearidade de segunda ordem, a terceira é a não-linearidade de terceira ordem e assim por diante. Também costuma-se escrever a equação 19 da seguinte forma:

$$P = \epsilon_m E + 2dE^2 + 4\chi^{(3)}E^3 + \dots \quad \text{Equação 20}$$

onde $d = (1/4)a_2$ e $\chi^{(3)} = (1/24)a_3$ são os coeficientes dos efeitos não-lineares de segunda e terceira ordem respectivamente. Os valores típicos do coeficiente “d” para cristais dielétricos, semicondutores, e materiais orgânicos usados em aplicações fotônicas estão na faixa de 10^{-24} a 10^{-21} As/V². Os valores típicos de $\chi^{(3)}$ para vidros, cristais, semicondutores, vidros dopados com semicondutores e materiais orgânicos de interesse em fotônica estão na faixa de 10^{-34} a 10^{-29} m²/V² [10]. Outros autores preferem separar a equação 19 em uma parte linear e outra parte como não linear como:

$$\vec{P} = \vec{P}_L + \vec{P}_{NL} \quad \text{Equação 21}$$

A parte não-linear de \vec{P} é responsável por todos os fenômenos de interação entre a luz e o meio. cada termo da expansão de χ está relacionada a diferentes resposta do meio, por exemplo, χ é conectada com a resposta linear do meio a um campo externo aplicado caracterizado pelo índice de refração e pela absorção (a parte real e imaginária de χ), $\chi^{(2)}$ descreve a geração de segunda harmônica, efeito **Pockel**, retificação ótica e mistura paramétrica de três ondas. A parte contendo $\chi^{(3)}$ é responsável pela geração de terceira harmônica, processos de mistura de quatro ondas - “*four-wave mixing*”, absorção de dois fótons - “*two photon absorption*”, espalhamento Raman - “*Raman scattering*”, efeito **Kerr**, o qual causa autofocalização de ondas [9,10,19].

Uma outra forma de representar as propriedades óticas não-lineares é expressa nos termos da frequência angular harmônica do campo elétrico “ ω ” ($\omega=2\pi\nu$) e $E(\omega)$ e pode-se resumir na equação 22:

$$P(\omega) = \chi^{(1)}(\omega) \cdot E(\omega) + \chi^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) \cdot E(\omega_1) \cdot E(\omega_2) + \chi^{(3)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \cdot E(\omega_1) \cdot E(\omega_2) \cdot E(\omega_3) + \dots$$

Equação 22

Em suma; tem-se:

a) $\chi^{(n)}$: **susceptibilidade não-linear de $n^{\text{ésima}}$ ordem.**

$\chi^{(1)}$: propriedades lineares;
 $n \propto \text{Re}\chi^{(1)}$; $\alpha \propto \text{Im}\chi^{(1)}$;

b) $\chi^{(2)}$: **em materiais anisotrópicos.**

Geração de segunda harmônica	$\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$;
Retificação ótica	$\chi^{(2)}(0; \omega, -\omega)$;
Mistura paramétrica	$\chi^{(2)}(\omega_1 \pm \omega_2; \omega_1, \omega_2)$;
Efeito Pockel	$\chi^{(2)}(\omega; \omega, 0)$;

c) $\chi^{(3)}$: **em todos os materiais.**

Geração de terceira harmônica	$\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$;
Espalhamento Raman	$\chi^{(3)}(\omega \pm \Omega; \omega, -\omega, \omega \pm \Omega)$;
Espalhamento Brillouin	$\chi^{(3)}(\omega \pm \Omega; \omega, -\omega, \omega \pm \Omega)$;
Mistura de quatro ondas	
• NFWM	$\chi^{(3)}(\omega_1 + \omega_2 \pm \omega_3; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$;
• DFWM	$\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$.

Como um dos objetivos deste trabalho é a determinação da susceptibilidade não-linear de terceira ordem do PbS pelo método da “**mistura degenerada de quatro ondas**” - **DFWM** - (conjugação de fases), não será dada ênfase a algumas outras propriedades não-lineares.

2.6.1 - Não-linearidade de terceira ordem.

Em meios isotrópicos (cristais cúbicos, etc) a polarização deve ter a mesma simetria do cristal. Trocando \mathbf{E} por $-\mathbf{E}$ não deve alterar \mathbf{P} . Por isso, $|\chi^2| = 0$ e o material é chamado de um *meio Kerr*. Nestes casos, o efeito da não-linearidade de terceira ordem é mais significativa e a expressão não-linear é descrita pela equação 23:

$$\vec{P}_{NL} = 4 \chi^{(3)} \vec{E}^3 \quad \text{Equação 23}$$

2.6.1.1 - Geração de terceira harmônica.

De acordo com a equação 23, a resposta de um meio a não-linearidade de terceira ordem em um campo ótico monocromático $\mathbf{E}(t) = \text{Re}\{\mathbf{E}(\omega)\exp(j\omega t)\}$ é uma polarização $\mathbf{P}_{NL}(t)$ contendo uma componente na frequência ω (equação 24) e uma outra na frequência 3ω (equação 25) dado por:

$$P_{NL}(\omega) = 3\chi^{(3)}|E(\omega)|^2 E(\omega) \quad \text{Equação 24}$$

$$P_{NL}(3\omega) = \chi^{(3)}E^3(\omega) \quad \text{Equação 25}$$

A presença de um componente de polarização na frequência 3ω indica que podem estar sendo gerados campos eletromagnéticos com frequência 3ω no meio. A eficiência deste processo, normalmente, é muito baixo, mas este processo é bastante utilizado na geração de luz ultravioleta do vácuo para fins espectroscópicos [10,19]. A figura 2.20 mostra o esquema de um caso típico.

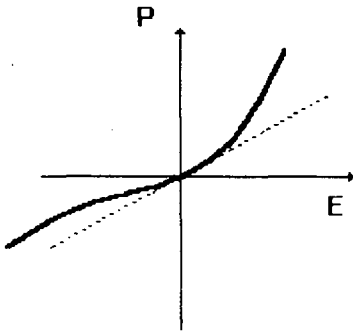


Figura 2.20 - Não-linearidade de terceira ordem [10].

2.6.1.2 - Conjugação de fases óticas.

Quando as quatro ondas têm a mesma frequência ($\omega = \omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega_4$), o processo é então chamado **Mistura Degenerada de Quatro Ondas**. Supondo que duas das ondas (onda 3 e onda 4) são ondas planas e uniformes e se propagam em direção opostas, pode-se escrever:

$$E_3(r) = A_3 e^{(-jk_3 \cdot r)} \quad \text{Equação 26}$$

$$E_4(r) = A_4 e^{(-jk_4 \cdot r)} \quad \text{Equação 27}$$

com $k_3 = -k_4$, sendo a constante $k = n \cdot \omega / c_0$ (vetor onda) e se for inserida neste meio uma onda E_1 , a polarização não-linear induzida vai gerar um campo E_2 que pode ser descrita como:

$$E_2(r) \propto A_3 A_4 E_1^*(r) \quad \text{Equação 28}$$

chamado de conjugação de fases, onde $E_2 \propto E_1^*$, ou seja, o campo E_2 gerado é o conjugado de E_1 . Assim A_3 e A_4 são constantes, onda 2 é proporcional a versão conjugada da onda 1. Ondas 3 e 4 são chamadas de bomba, ondas 1 e 2 são chamadas de sonda e conjugado respectivamente. A onda conjugada é idêntica a onda sonda, exceto que a onda se propaga em uma direção oposta. A fase conjugada é um espelho especial que reflete a onda de volta sem alterar a frente de onda [10]. Isto corresponde a uma reversão temporal da onda E_1 . Para melhor compreender o fenômeno, as figuras 2.21 e 2.22 exemplificam melhor estes processos.

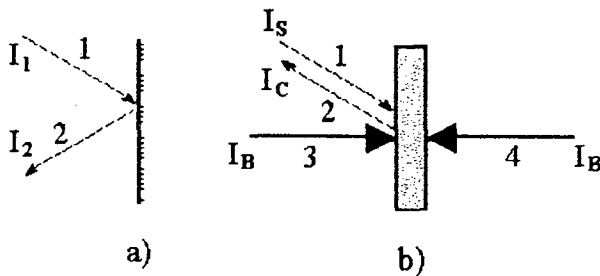


Figura 2.21 - Reflexão de uma onda plana de: a) um espelho comum; b) um espelho de conjugação de fase [10] .

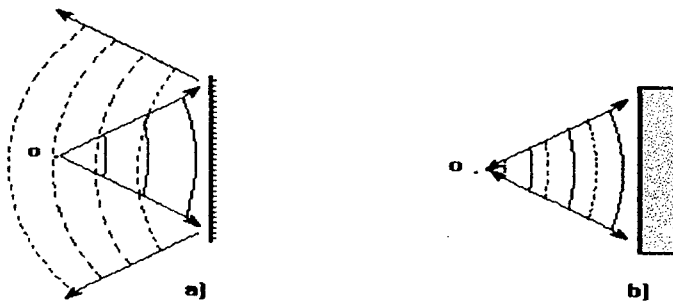


Figura 2.22 - Reflexão de uma onda esférica de: a) um espelho comum; b) um espelho de conjugação de fase [10].

A onda sonda E_1 pode ser considerada como uma superposição das ondas planas, que irão interagir com as ondas E_3 e E_4 . Assim, a onda conjugada é idêntica a onda incidente, exceto para uma direção reversa da propagação, fig. 2.21.

A onda conjugada pode ter maior potência do que a onda sonda. Isto pode ser visto pela observação de que a intensidade da onda conjugada (onda 2) é proporcional ao produto das intensidades das ondas bombas 3 e 4. Quando as potências das ondas bomba são aumentadas, tal que a onda conjugada (onda 2) tenha maior potência do que a onda sonda (onda 1), o meio age como um espelho amplificador. Um exemplo esquemático de arranjo experimental para se observar a conjugação de fase ótica é visto na figura 2.23. O feixe de um único laser é dividido em 2, fornecendo tanto as ondas de bombeamento 3 e 4, quanto a onda sonda.

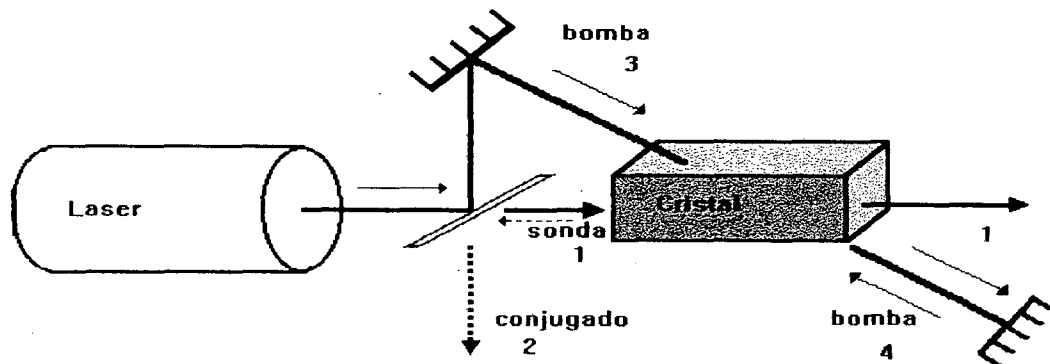


Figura 2.23 - Um arranjo experimental para mistura degenerada de quatro ondas usando um cristal não-linear. As ondas bombas 3 e 4 e a sonda 1 são obtidas de um laser usando um feixe divisor e dois espelhos. A onda conjugada 2 é criada no cristal [10].

2.7 - MICELAS REVERSAS COMO MICROREATOR.

Como foi visto na seção 2.5.2, com a diminuição do diâmetro da partícula para menos do que 10 nm para alguns compostos semicondutores, algumas propriedades óticas dependentes do tamanho da partícula tornam-se visíveis. Além do mais, partículas pequenas, com diâmetro de alguns nanômetros, geram mais átomos na superfície do que uma partícula de grande volume, ou seja, à medida que o raio da partícula decresce, a relação superfície/volume aumenta, logo, a superfície atômica torna-se dominante nas propriedades das partículas. Isto tem sido revelado, de forma gradual, que materiais nanocristalinos mostram uma resposta quantizada a estímulos externos, por exemplo, radiações eletromagnéticas. Uma das técnicas que, cada vez mais, vem sendo apreciado, é o uso de micelas reversas como microreator e controlador do tamanho das nanopartículas [33-36].

2.7.1 - Micelas reversas.

Surfactantes, S, dissolvidos em solventes orgânicos, formam agregados esferoidais chamados de micelas reversas. Esses agregados podem ser formados na ausência e na presença de água. Contudo, se o meio é completamente ausente de água, os agregados são muito pequenos e polidispersos. A presença de água é necessária para formar agregados surfactantes maiores. A água é solubilizada no núcleo polar da molécula surfactante, formando o chamado **conteúdo de água** - “*water content*”, caracterizado por “*W*” e a razão molar é dada pela relação $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{S}]$. Os agregados que contém uma pequena quantidade de água ($W \leq 15$) são geralmente chamados de **micelas reversas** [20]. A molécula surfactante pode ser representada como um cone truncado, figura 2.24, cujas dimensões são determinadas pelas respectivas partes hidrofílicas e hidrofóbicas.

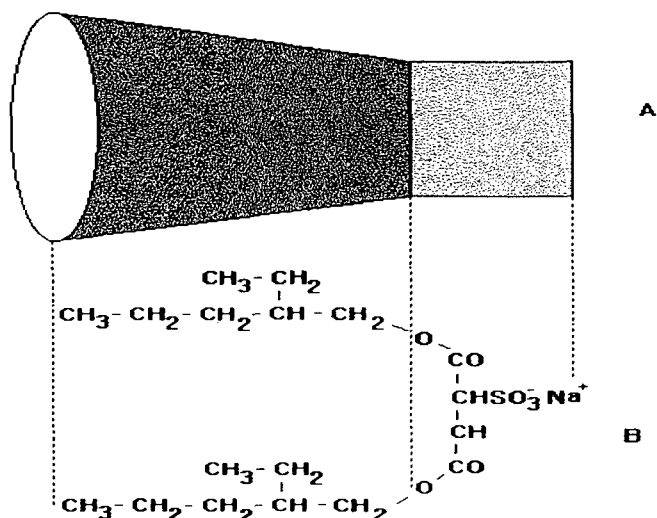


Figura 2.24 - Molécula do surfactante AOT [20].

Se V é o volume molar do surfactante e, σ a área por cabeça polar e l o comprimento da parte hidrofóbica, a expressão $V/\sigma l$ é chamado de **parâmetro surfactante** ou **parâmetro de empacotamento** e dá uma boa idéia da forma do agregado formado espontaneamente. Supondo que gotas de água em óleo são esféricas, o raio da esfera é expresso como:

$$R = 3V / \Sigma \quad \text{Equação 29}$$

Onde R , V , e Σ são o raio, volume e a superfície da esfera. Supondo que o volume e a superfície da gota que são governadas pelo volume da molécula de água e pela molécula do surfactante (todos localizados na interface), respectivamente, o raio do conteúdo de água, R_w , é similar ao raio da esfera ($R = R_w$) e pode ser expressa como:

$$R_w = 3V_{aq}[H_2O] / \sigma[S] \quad \text{Equação 30}$$

Onde V_{aq} é o volume da molécula de água. Vários experimentos confirmam a linearidade do “raio do conteúdo de água” [21]. Um dos surfactantes freqüentemente utilizado para formar micelas reversas é di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio, figura 2.24 b, e usualmente chamado “Aerosol OT” ou “AOT” [20,21].

A contribuição do soluto à interface, figura 2.25, ou ao volume polar induz um aumento, em ambos, na área interfacial, $d\Sigma$, ou no volume polar dV . O raio do conteúdo de água é expressa como se fosse uma esfera ($R_w = 3(V + dV)/(\Sigma + d\Sigma)$) e varia pelo aumento de $d\Sigma$ e dV . Assim, uma partícula localizada na interface externa não varia R_w ($dV = d\Sigma = 0$), figura 2.25 a) e b).

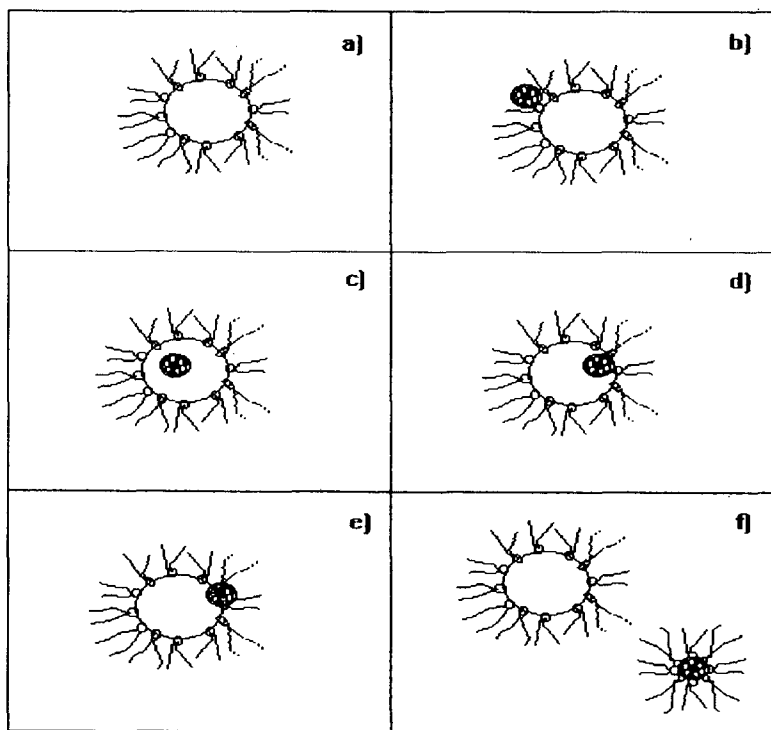


Figura 2.25 - Modelo de localização de partículas nas micelas reversas [20].

Uma partícula localizada na interface induz um decréscimo de R_w , visto que ocorre um aumento de $d\Sigma$ com volume constante, figura 2.25 e). Em contraste, ocorre um aumento de R_w quando a partícula está localizada no interior e na superfície interna da

micela, figura 2.25 c) e d). Quando o soluto cria seu próprio agregado, figura 2.25 f) há duas micelas. Vários parâmetros tais como: solvente, temperatura, número e tamanho das gotas, e adição de soluto devem ser levados em consideração [20].

As micelas reversas servem como hospedeiro do soluto tais como: proteínas e enzimas e materiais inorgânicos, assim elas são usadas na Ciência dos Materiais e em Biotecnologia. Nos últimos anos, vários grupos têm estudado a formação, crescimento e controle de micropartículas tais como: semicondutores ($\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, Ag_2S , AgI , CdS ,...), metais, agregados de carbono, partículas magnéticas [20-23]. Experimentos têm demonstrado que a razão W controla o tamanho dos cristais coloidais formado de reagentes iônicos [22]. Com di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio, AOT, como surfactante, o sistema micelar apresenta duas propriedades muito importante para reação de coprecipitação: a) o tamanho da gota aumenta linearmente com o conteúdo de água (W); e b) devido ao movimento Browniano, algumas colisões entre gotas são eficientes e mudam os processos do conteúdo de água [23].

2.8 - SOL-GEL.

Para se fazer uso completo das propriedades óticas de materiais nanocristalinos, vidros a base de silicatos, dopados com nanopartículas, prestam-se melhor devido a ótima transparência para uma faixa espectral larga de luz e também devido a durabilidade química. Efeitos adicionais entre partículas ou, partículas-matriz, com a luz, podem ser esperados também. Os métodos de preparações por fusão convencional de vidros, por deposição química ou física de vapor e por sol-gel estão sendo utilizados para fazer vidros como elementos óticos como: lentes, fibras óticas e filtros.

A rota sol-gel para aplicações óticas tem emergido nos últimos anos com muitas outras aplicações. É bem sabido que pode-se fazer lentes de alta qualidade pela técnica de fusão de vidros e fibras óticas pela técnica de deposição química de vapor. Atualmente já

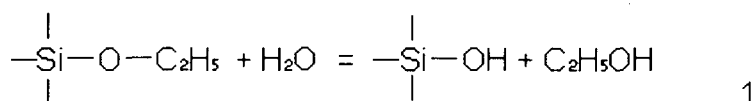
vem sendo feitos materiais equivalentes usando as rotas de sol-gel. As aplicações podem ser baseadas completamente no processamento de sol-gel, ou incorporado a materiais sol-gel de filmes finos e fibras. Os processos sol-gel é o nome dado para alguns processos envolvendo uma solução ou dispersão coloidal misturado a um solvente a base de alcóxido metálico. Solução refere-se a uma única fase líquida, enquanto que uma dispersão coloidal é uma suspensão estável de partículas coloidais. Há uma lista de nomes para descrever os reagentes que têm sido nomeados de: sistemas, intermediários e produtos sol-gel. O mais importante reagente, neste caso, é um metal-orgânico hidrolisável que é chamado de alcóxido metálico, $M(OR)_x$, onde (OR) é um grupo alcóxido. Alcóxidos, tais como os listados na tabela 2.4, são os precursores para SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , entre outros. A hidrólise ocorre quando o metal alcóxido e água são misturados mutualmente [9].

Óxidos	Precursores	Composição (mol %)	R ^a
SiO_2	$Si(OC_2H_5)_4$	100 SiO_2	16
$B_2O_3 - SiO_2$	$Si(OC_2H_5)_4$ $B(OCH_3)_3$	20 B_2O_3 - 80 SiO_2	1,5
$GeO_2 - SiO_2$	$Si(OCH_3)_4$ $Ge(OC_2H_5)_4$	10 GeO_2 - 90 SiO_2	4
$TiO_2 - SiO_2$	$Si(OC_2H_5)_4$ $Ti(OC_3H_7)_4$	6 TiO_2 - 94 SiO_2	50
$P_2O_5 - SiO_2$	$Si(OC_2H_5)_4$ H_3PO_4	10 P_2O_5 - 90 SiO_2	16
$La_2O_3 - SiO_2$	$Si(OC_2H_5)_4$ $La(NO_3)_3$	6 La_2O_3 - 94 SiO_2	baixo
$Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$	$Si(OC_2H_5)_4$ $Al(OC_4H_9)_3$	15 Li_2O - 3 Al_2O_3 - 82 SiO_2	8
$Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$	$Si(OC_2H_5)_4$ $B(OCH_3)_3$ $NaNO_3$	5,6 Na_2O - 12,4 B_2O_3 82 SiO_2	10
$PbO - B_2O_3 - SiO_2$	$Si(OCH_3)_4$ $B(OCH_3)_3$ $PbCOOCH_3$	26 PbO - 7 B_2O_3 - 67 SiO_2	1,25M Pb

Tabela 2.4 - Composições típicas de materiais óticos por sol-gel. ^a Raio aproximado de água ao alcóxido, ex. R = 16 significa 16 mols de H_2O por mol de $Si(OCH_3)_4$ [9].

O primeiro passo na preparação de uma solução é a escolha do reagente certo. Assim, muitos dos vidros são a base de silicatos. Tetrametoxisilino - **TEOS** - $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_4]$ é freqüentemente utilizado devido a sua reação lenta com água. Os outros dois ingredientes que formam maior volume são álcool e água destilada. No caso de TEOS, o álcool serve como um solvente para TEOS e água. Depois de dissolvido água na solução, iniciam-se as reações químicas de hidrolisação e polimerização. Estas reações químicas são aproximadamente na forma que segue abaixo:

HIDROLISAÇÃO



POLIMERIZAÇÃO

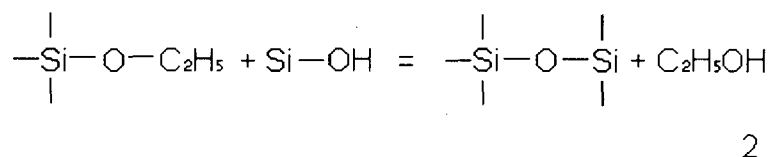


Figura 2.26 - Esquema dos processos de hidrolisação e polimerização [9].

Geralmente é adicionado ácido para controlar as taxas de velocidade destas reações. A temperatura é normalmente a ambiente, e a mistura é contínua de 1 a 4 h e a hidrólise de forma completa não ocorre [9].

Os parâmetros que influenciam as reações químicas são temperatura, pH, quantidade de água, solvente e precursor. Em termos de pH, baixo valor de pH favorece a polimerização que dá moléculas lineares. O resultado de todas estas condições é um aumento do peso molecular do polímero. Eventualmente, a solução reage a um ponto onde a estrutura molecular não é mais reversível. Este ponto é conhecido como a **transição sol-gel** [9].

2.8.1 - Formação de filme.

Um dos aspectos importantes dos processos sol-gel é que, antes da transição sol-gel, o fluido sol-gel é ideal para obtenção de filmes finos por processos como **mergulhamento** - “*dipping*”, **giramento** - “*spinning*”, e **aspersão** - “*spraying*”. Comparado com os processos convencionais de formação de filmes finos, tais como: deposição química de vapor, evaporação, ou “*sputtering*”, a formação de filmes por sol-gel requer menos equipamentos e são mais baratos. Entretanto, a vantagem mais importante de processos sol-gel sobre os métodos convencionais de recobrimento é a capacidade de controlar precisamente a microestrutura do filme depositado, isto é, o volume de poros e o tamanho do poro. Neste trabalho será visto brevemente os processos de recobrimento de filmes por mergulhamento e giramento [5,24,25].

2.8.1.1 - Recobrimento por mergulhamento.

SCRIVEN [27] dividiu o processo de recobrimento por mergulhamento em cinco estágios: imersão do substrato (lâmina de vidro, polímero, fibra), emersão do substrato, deposição do sol-gel, drenagem e evaporação, figura 2.27. Quando se utiliza solventes voláteis como o álcool, a evaporação normalmente acompanha os passos de emersão, deposição e drenagem. O processo contínuo de recobrimento por mergulhamento é utilizado para recobrir filmes finos em fibras [24,26].

RECOBRIMENTO POR MERGULHAMENTO

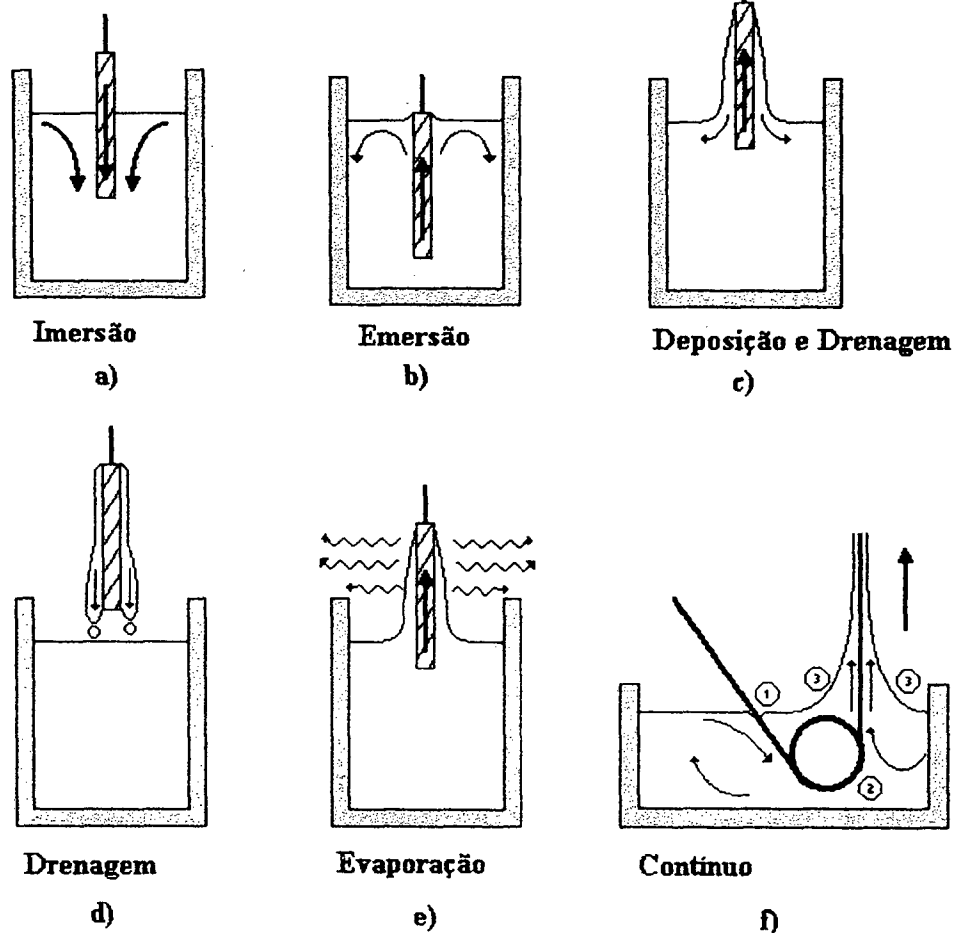


Figura 2.27 - Estágios do processo de revestimento por mergulhamento: (a - e) banho a banho; f) contínuo [27].

2.8.1.2 - Revestimento por giramento.

BORNSIDE et al. [28] dividiu o processo de revestimento por giramento em quatro estágios: a) deposição (gotas de solução são pingadas em um substrato durante este estágio), b) início de giramento (ocorre o escoamento de solução sobre a superfície do substrato), c) estabilização, d) fim e e) evaporação (das substâncias voláteis), figura 2.28. No revestimento por giramento, a evaporação acompanha todos os estágios de deposição.

RECOBRIMENTO POR GIRAMENTO

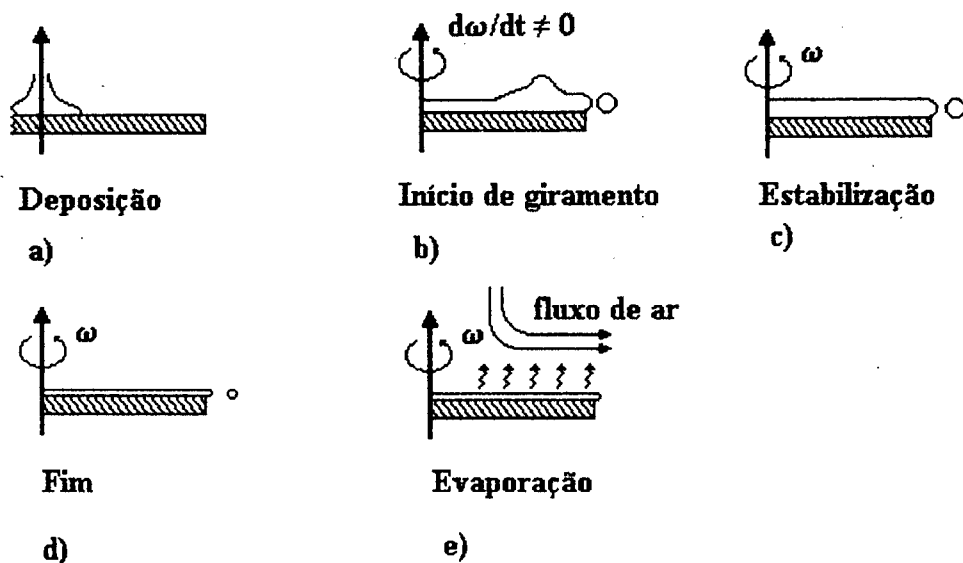


Figura 2.28 - Estágios do processo de revestimento por giro: a) deposição; b) início de giro; c) estabilização; d) fim do giro; e) evaporação [28].

No estágio de início de giro, o excesso de líquido flui radialmente para fora devido a força centrífuga. A viscosidade do fluido vai se alterando pelo fato de que o ar que fica em contato com o fluido no substrato tem velocidade tangencial variável e, conseqüentemente, ocorre uma variação da concentração da solução [29].

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

Para melhor compreensão deste trabalho, este capítulo foi dividido, basicamente, em duas partes, com suas subdivisões correspondentes que seguem:

- Preparação das amostras;
- Caracterização das amostras.

3.1 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.

3.1.1 - Preparação de nanopartículas semicondutoras de PbS.

Nanopartículas semicondutoras são normalmente preparadas por técnicas químicas, usando misturas controladas, sob condições bem ajustadas, e geradas nas interfaces de surfactantes. Para obter nanopartículas semicondutoras é necessário controlar com precisão o tamanho médio e a distribuição do tamanho das partículas, a estequiometria e a forma da partícula. Além do mais, é importante preparar e isolar as nanopartículas como um pó, conservando suas propriedades individuais e evitar a formação de aglomerações ou grânulos [31-44]. A aplicação está na produção dos efeitos óticos não-lineares em vidros ou matrizes poliméricas [15-18, 26-30].

O método de micelas reversas tem sido usado com sucesso na preparação de nanopartículas semicondutoras como: CdS [33], Ag₂S [34], CdZnS [35], permitindo um controle do tamanho das partículas com uma estreita distribuição do tamanho pelo uso de agentes estabilizantes de grupos aminoetoxisilanos. Contudo, considerando que é possível obter partículas com determinado tamanho médio na fase de produção [32], nanopartículas de PbS sintetizadas em micelas reversas exibem rápido crescimento após a formação, alargando a curva de distribuição do tamanho da partícula. Até agora, não foi encontrado ainda nenhum agente estabilizante que realmente realce o confinamento espacial de partículas de sulfeto de chumbo - PbS - formada em micelas reversas e que

reduza a taxa de variação do tamanho da micela, evitando o alargamento da curva de distribuição do tamanho da partícula.

Quando ocorre a formação de microcristais por reação química, os grupos amino-trietoxisilanos que são considerados agente estabilizantes ou modificadores de superfície, se adicionados, controlam o crescimento de nanopartículas de PbS dispersas em solução aquosa, logo após a formação das mesmas, separando o processo de formação e do crescimento [36]. Contudo, as condições de preparação, que requer a síntese, não permitem um controle apropriado do tamanho da partícula e são extremamente dependentes da sequência de cada passo do processo. De outro modo, para isolar as nanopartículas do meio de onde elas foram preparadas é, geralmente, necessário modificar quimicamente a superfície para prevenir a aglutinação. O método usual consiste em reações de compostos orgânicos com tiols ou amino grupos na superfície da nanopartícula [37].

Os grupos aminoetoxisilanos, agentes estabilizantes e modificadores, posteriormente abreviados por SM, podem ser adicionados nas micelas reversas catiônicas de nitrato de chumbo II - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em solução aquosa que reagem com micelas reversas aniônicas de sulfeto de sódio - Na_2S , também em solução aquosa, após a mistura de ambas. Desta forma, as nanopartículas formadas por reações químicas são recobertas pelos agentes de forma simultânea, dando uma certa estabilidade em relação ao tempo. Além do mais, suas cadeias orgânicas tornam-se solúveis em diversos solventes orgânicos, possibilitando suas aplicações em processos fotoquímicos. Nos experimentos preliminares, foi feito um estudo quantitativo do APS (3-aminopropiltrietoxisilano) - $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ e do AES (2,3-aminoetilaminopropiltrimetoxisilano) - $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ como agentes estabilizantes (SM) com diversas concentrações, as quais serão apresentados no capítulo correspondente, enquanto que, nos experimentos finais, foi utilizado somente o AES.

3.1.1.1 - Preparação do complexo Pb-Agente estabilizante (SM).

O método de preparação do complexo Pb-Agente estabilizante (SM) constituiu-se das seguintes etapas: a) diluição de soluto $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em água; b) diluição de soluto SM em água; c) mistura das soluções anteriores, conforme mostram as figuras 3.1, 3.2, 3.3 que seguem.

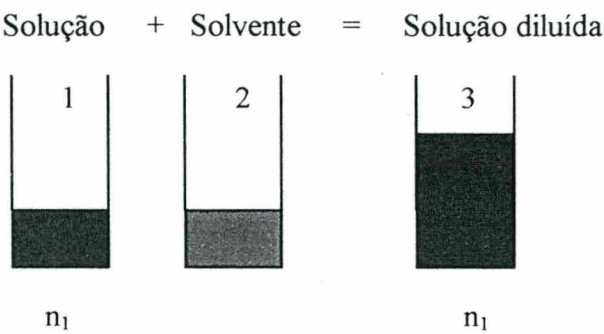


Figura 3.1 - Diluição de soluto $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em água. 1) soluto - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 2) solvente - H_2O ; 3) solução diluída.

$$M_3 = \frac{n_1}{V_3}$$

Onde M é a molaridade, n é o número de mols e V o volume em litros.

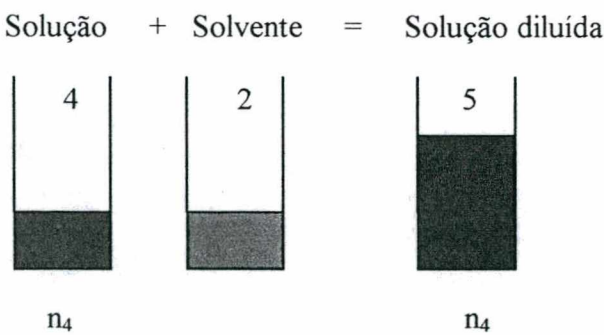


Figura 3.2 - Diluição de soluto SM em água. 4) soluto - SM; 2) solvente - H_2O ; 5) solução diluída.

Solução + Solução = Solução final

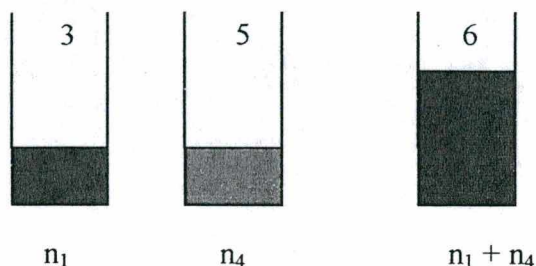


Figura 3.3 - Mistura de soluções sem reação. 3) solução diluída de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em água; 5) solução diluída de SM em água; 6) solução final.

$$M_3 = \frac{n_1}{V_3} \quad M_5 = \frac{n_4}{V_5} \quad M_6 = \frac{M_3 \cdot V_3 + M_5 \cdot V_5}{V_6}$$

3.1.1.2 - Síntese de nanopartículas de PbS.

A síntese de nanopartículas de PbS pode ser feita pela mistura de duas soluções de micelas reversas, como por exemplo, com 0,25 M de AOT - (di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio), sendo que uma das soluções deve conter o complexo Pb-SM e a outra solução deve conter sulfeto de sódio - Na_2S . Micelas reversas com nitrato de chumbo II - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sem SM, também podem ser usadas para preparar nanopartículas de PbS.

O método de preparação das soluções de micelas reversas dá-se de forma análoga ao do complexo Pb-Agente estabilizante (SM), fazendo a diluição de soluto AOT em heptano, conforme mostra a figura 3.4.

Solução + Solvente = Solução diluída

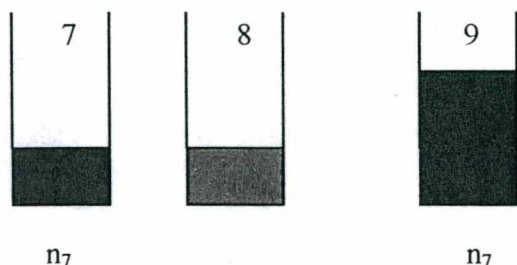


Figura 3.4 - Diluição de soluto AOT em heptano. 7) soluto - AOT (Massa molecular = 440g, Massa específica = 0,9 g/ml); 8) solvente - heptano (Massa molecular = 100,2 g, Massa específica = 0,9 g/ml); 9) solução diluída.

$$M_9 = \frac{n_9}{V_9}$$

$$n_7 = 2,5 \times 10^{-1} \text{ mol};$$

$$n_7 = 2,5 \times 10^{-1} \text{ mol};$$

$$V_7 = 122,23 \text{ ml.}$$

$$V_9 = 877,77 \text{ ml} + 122,23 \text{ ml} = 1 \text{ litro};$$

$$M_9 = 2,5 \times 10^{-1} \text{ M.}$$

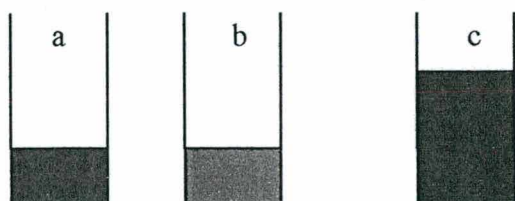
Solução com 0,25 M de AOT.

Solução diluída de sulfeto de sódio - Na_2S - em água foi também preparada da mesma forma que da diluição de soluto $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em água, mostrado na figura 3.1, sendo que o soluto é o Na_2S . As concentrações iônicas de Pb^{2+} e S^{2-} devem ser de mesmo valor para garantir a estequiometria durante a formação do microcristal. O conteúdo de água ($W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$), que limita o tamanho das nanopartículas, também deve ser o mesmo em ambas as soluções contendo micelas reversas, sendo que nos experimentos preliminares, foi utilizado conteúdo de água 4, 7, e 10. Nos experimentos finais, foi utilizado conteúdo de água 4, e 10.

De forma sucinta, a síntese de nanocristais de PbS foram produzidas pela mistura de soluções com reação de micelas reversas aniônicas (com enxofre) no recipiente que

contém as micelas reversas catiônicas (com chumbo), sob agitação. Pode ser feito também, sem agitação, conforme mostra um esquema na figura 3.5.

Solução a + Solução b = Solução c



Solução a - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - SM - H_2O - AOT - heptano;

Solução b - Na_2S - H_2O - AOT - heptano;

Solução c - PbS - $2\text{Na}(\text{NO}_3)$ - H_2O - AOT - heptano;

O nitrato de sódio [$\text{Na}(\text{NO}_3)$] precipita-se, enquanto que o PbS permanece na micela reversa em suspensão.

Figura 3.5 - Síntese de nanopartículas de PbS através da mistura de soluções de micelas reversas com reação.

3.1.1.3 - Separação de nanopartículas de PbS.

Para separação da solução c (solução micelar) em duas ou mais fases, normalmente é adicionada uma mistura de água/acetona, por meio de agitação, com razão volumétrica de 4:1. Uma mistura de água-etanol também pode ser usada para separá-las. Nos experimentos foi utilizado mistura de água/acetona com razão volumétrica de 3:1.

Realizada a mistura, a nova solução deve ser colocada em balões de decantação, que após um determinado tempo, as fases tornam-se distintas no balão. A figura 3.6 mostra misturas de solução micelar (dois tipos diferentes de SM e concentrações de AOT) com água e acetona em balões de decantação. Na figura 3.6 a) a separação de fases não está completa e na figura 3.6 b) aparecem 3 fases distintas. Neste caso, a fase situada acima no balão de decantação contém principalmente heptano, nanopartículas de PbS cobertas pelo agente estabilizante (SM); a fase situada ao meio contém partículas grandes

de PbS, $\text{Na}(\text{NO}_3)$, H_2O , AOT e heptano; a fase situada abaixo contém basicamente água, acetona e AOT.

A mistura de água/acetona à solução micelar separa o AOT do heptano. O tamanho dos nanocristais de PbS depende também do estado superficial químico gerado pelo SM. As partículas descobertas migram para a interface das fases como um precipitado, por decantação. As partículas nanométricas cobertas pelo SM ficam dispersas na fase situada na parte mais acima no balão de decantação.

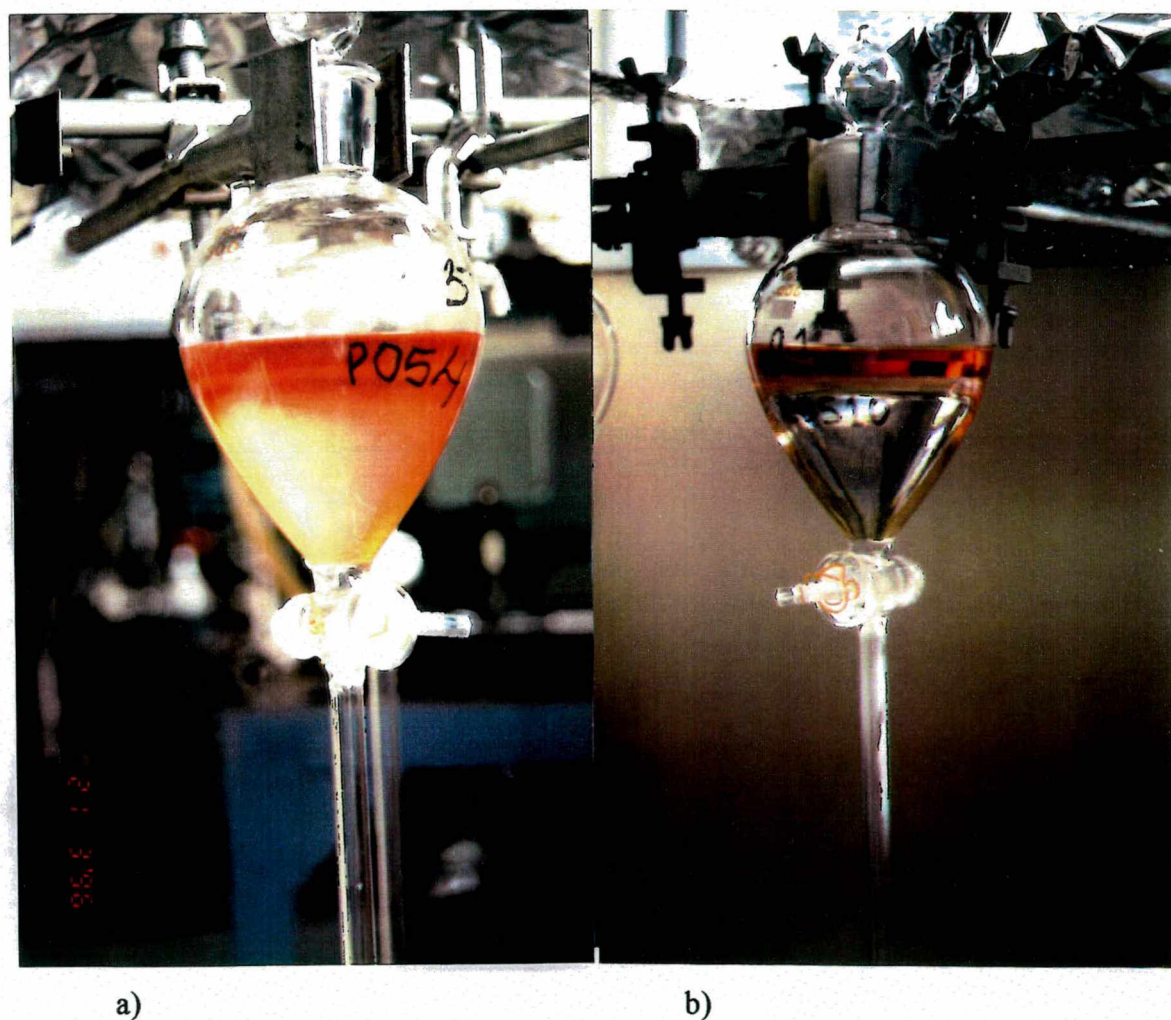


Figura 3.6 - Separação de fases: a) solução P054 com agente estabilizante APS (3-aminopropiltriétoxissilano); b) solução E0510 com agente estabilizante AES (2,3-aminoetilaminopropiltrimetoxissilano).

Com a separação das fases, a remoção se dá, facilmente, pelo escoamento da mistura. A fase contendo, principalmente, heptano e nanopartículas de PbS cobertas por agente estabilizante -SM - (APS ou AES) pode ser removida do balão de decantação. A figura 3.7 mostra soluções de nanocristais de PbS cobertas por SM em heptano resultante.



Figura 3.7 - Amostras de soluções de partículas de PbS cobertas por SM em heptano.

Para separar o heptano da solução, o método da evaporação a temperatura de 50 a 70 °C em uma estufa, sob pressão atmosférica, é normalmente utilizado. Após a secagem, o pó pode ser removido de pratos de Petri e estocados em tubos de ensaios ou manter dispersas em etanol. O complexo PbS-SM é totalmente solúvel em etanol e, quando o mesmo é estocado por meio de diluição em etanol, pode ocorrer uma pequena fração de segunda fase no líquido após um dia. Estes precipitados podem ser removidos por centrifugação da solução etanólica, utilizando-se um ultracentrifugador, conforme mostra a figura 3.8.

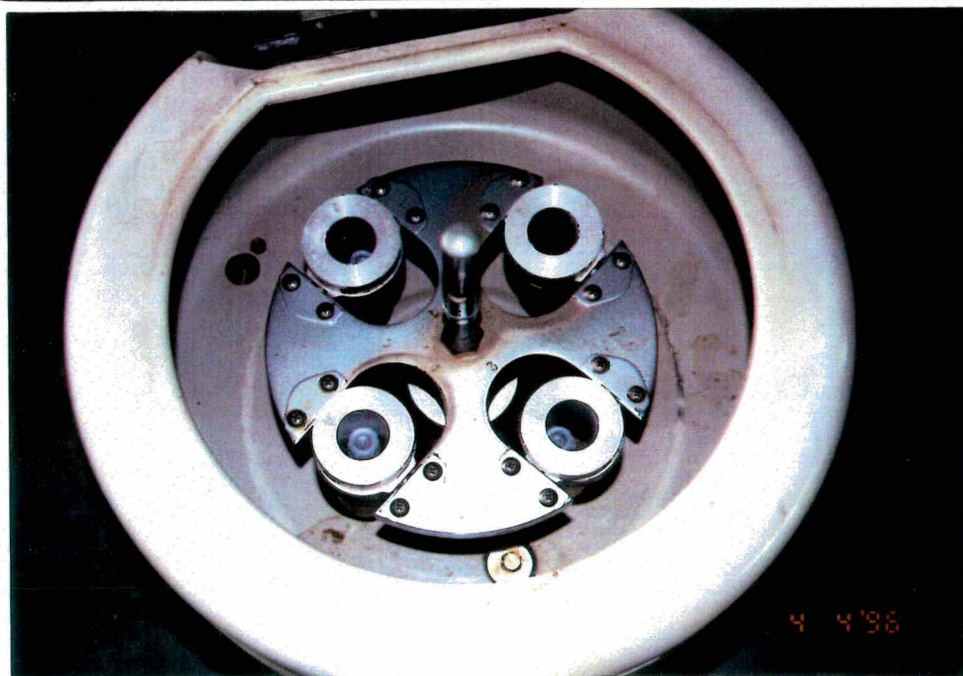


Figura 3.8 - Centrifugador utilizado para separar as partículas de PbS precipitadas ou em via de precipitação.

3.1.2 - Preparação de filmes com nanopartículas de PbS pela técnica sol-gel.

Os processos de fundição de matrizes vítreas dopadas com nanocristais semicondutores do tipo $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$, CuCl , ou CuBr , que requerem temperaturas elevadas, continuam tendo aplicações limitadas. Vidros com novas composições químicas, que não são possíveis com o método convencional de fusão [40], podem ser produzidos em temperaturas moderadamente baixas através do processo sol-gel. Contudo, o processo sol-gel conduz à produção de filmes pelas técnicas de deposição. Desde os trabalhos pioneiros de Jain and Lind [41] nas quais eles reportaram alta não-linearidade ótica de vidro dopado com $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$, muitos estudos tem sido feito, desde então, utilizando processo sol-gel com microcristais de semicondutores.

A tecnologia baseada em filmes finos, obtidos pelo processo sol-gel, avançou significativamente nos últimos anos [26]. O termo sol-gel refere-se a uma solução, molecular ou iônica, que deixa um filme inorgânico quando é aplicado sobre um substrato

que pode ser, por exemplo, uma lâmina de vidro. As pesquisas feitas por muitos investigadores consistem em desenvolver soluções ideais, isentas de defeitos como: bolhas, escamamentos e outros defeitos que possam causar desvios e perturbações óticas [25]. É possível, então, preparar filmes sol-gel densos com uma porosidade fechada com melhores propriedades mecânicas [53,57], quando a hidrólise de um alcóxido metálico é feita em uma atmosfera controlada e com concentração adequada de soluto [38,39].

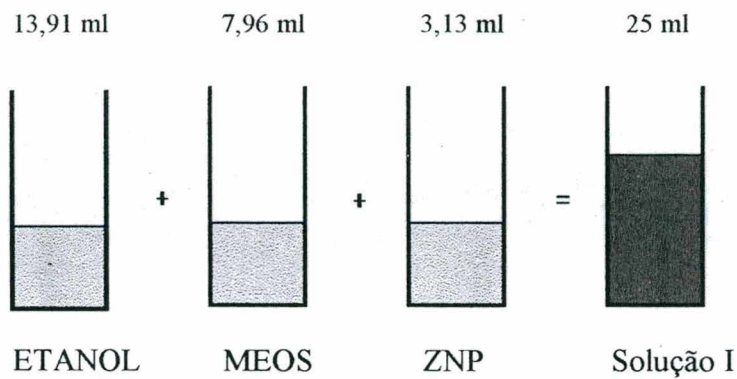
Dois tipos de filmes sol-gel foram preparados. Um a base de zircônio, utilizado nos experimentos preliminares, e outro a base de boro, utilizado nos experimentos finais. A razão da utilização de filme sol-gel a base de boro está exposto no capítulo 5 (experimentos finais).

3.1.2.1 - Preparação de soluções sol-gel para os experimentos preliminares.

3.1.2.1.1 - Solução gel (ZNP).

Uma mistura de etanol - $[C_2H_5OH]$, metiltrietoxisilano (MEOS) - $[CH_3Si(OC_2H_5)_3]$ e propóxido de zircônio IV (ZNP) - $[Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4]$ foi preparada em uma atmosfera seca, sob agitação da mistura, para formar uma solução gel a base de zircônio. 13, 91 ml de etanol foi colado dentro de um bécher (copo químico) e posteriormente adicionados 7,96 ml de MEOS e 3,13 ml de ZNP, respectivamente, para completar 25 ml de solução I. Os parâmetros que influenciam as reações químicas de hidrolisação e polimerização são: a) temperatura; b) pH; c) quantidade de água presente; d) solvente; e) precursor (alcóxido metálico).

Em termos de pH, baixo pH favorece a polimerização que dá moléculas lineares e a solução fica transparente [26]. A figura 3.9 mostra um esquema destas misturas.



ZNP - Propóxido de zircônio IV - $[Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4]$;
MEOS - Metiltrietoxisilano - $[CH_3Si(OC_2H_5)_3]$;
ETANOL - $[C_2H_5OH]$.

Figura 3.9 - Esquema da mistura dos reagentes necessários para formar a solução gel a base de zircônio.

A razão molar da mistura de MEOS/ZNP foi de 4:1. Após a mistura, verificou-se que o pH foi 4, utilizando-se metilorange como indicador de ácido e base. A hidrólise do alcóxido metálico ocorreu a 20 °C, mantido a solução sob agitação durante 4 dias. Os dados dos componente estão listados na tabela 3.1.

Componente	Fórmula	Massa molecular (g)	Massa específica μ (g/ml)	Volume (ml)
ZNP	$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$	327,58	1,044	3,13
MEOS	$CH_3Si(OC_2H_5)_3$	178,30	0,895	7,96
ETANOL	C_2H_5OH	46,07	0,785	13,91
Solução gel I				25

Razão molar de MEOS/ZNP = 4:1

Tabela 3.1 - Componentes da solução gel com ZNP para os experimentos preliminares.

3.1.2.1.2. Solução sol com SM.

A solução sol foi preparada com a seguinte composição: 95% em peso de etanol (24,223 ml) e 5% em peso de complexo PbS-SM (1 g) (nota: 5% em peso SM-PbS é igual a 3,5% em peso de SM e 1,5% em peso de PbS). O complexo PbS-SM foi obtido pela evaporação do heptano e estocado na forma de pó. Desta forma, procedeu-se os cálculos abaixo para fazer a mistura da solução sol.

3.1.2.1.2.1 - Solução sol (AES).

Concentração da solução:

5% em peso de (AES + PbS)

95% em peso de etanol

Fórmulas:

$$V_t = V(\text{etanol}) + V(\text{AES}) + V(\text{PbS})$$

$$M_t = M(\text{etanol}) + M(\text{AES}) + M(\text{PbS})$$

$$\mu = \frac{M}{V}$$

Cálculo:

$$\text{Massa total} = 95\% \text{ de etanol} + 5\% \text{ de (AES + PbS)}$$

$$V_t = 25 \text{ ml} = 95\% \frac{M_t}{\mu} (\text{etanol}) + 3,5\% \frac{M_t}{\mu} (\text{AES}) + 1,5\% \frac{M_t}{\mu} (\text{PbS})$$

$$25 \text{ ml} = M_t \cdot \left(\frac{0,95}{0,785} + \frac{0,035}{0,95} + \frac{0,015}{7,5} \right)$$

$$25 \text{ ml} = 1,249 \text{ ml/g } M_t$$

$$M_t = 20,016 \text{ g}$$

$$\mu_t = \frac{M_t}{V_t}$$

$$\mu_t = \frac{20,016 \text{ g}}{25 \text{ ml}}$$

$$\mu_t = 0,80 \text{ g / ml}$$

$$V(\text{etanol}) = \frac{95\%Mt}{\mu(\text{etanol})} = 24,223 \text{ ml}$$
$$M(\text{etanol}) = V(\text{etanol}) \cdot \mu(\text{etanol}) = 19,015 \text{ g}$$

$$V(\text{AES}) = \frac{3,5\%Mt}{\mu(\text{AES})} = 0,737 \text{ ml}$$
$$M(\text{AES}) = V(\text{AES}) \cdot \mu(\text{AES}) = 0,700 \text{ g}$$

$$V(\text{PbS}) = \frac{1,5\%Mt}{\mu(\text{PbS})} = 0,040 \text{ ml}$$
$$M(\text{PbS}) = V(\text{PbS}) \cdot \mu(\text{PbS}) = 0,300 \text{ g}$$

Dados dos componentes:

Componente	Fórmula	Massa molecular (g)	Massa específica μ (g/ml)	Volume (ml)
PbS	PbS	239,26	7,50	0,040
AES	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	222,36	0,95	0,737
ETANOL	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	0,785	24,223
Solução sol				25

AES - 2,3-aminoetilaminopropiltrimetoxisilano.

Tabela 3.2 - Componentes da solução sol com AES para os experimentos preliminares.

3.1.2.1.2.2 - Solução sol (APS).

A solução sol com APS foi preparada usando os mesmos procedimentos de solução sol com AES. A tabela 3.3 mostra os dados dos componentes e a tabela 3.4 mostra valores de massa atômica de elementos químicos que constituem os agentes estabilizantes.

Componente	Fórmula	Massa molecular (g)	Massa específica μ (g/ml)	Volume (ml)
PbS	PbS	239,26	7,50	0,040
APS	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	221,37	0,95	0,737
ETANOL	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	0,785	24,223
Solução sol				25

APS - 3-aminopropiltriethoxisilano.

Tabela 3.3 - Componentes da solução sol com APS para os experimentos preliminares.

SM:		AES		APS	
Elemento químico	Massa atômica (g)	Número de átomos	Massa resultante (g)	Número de átomos	Massa resultante (g)
N	14,0067	2	28,0134	1	14,0070
C	12,0112	8	96,0896	9	108,1008
O	15,9994	3	47,9982	3	47,9982
Si	28,086	1	28,0860	1	28,0860
H	1,008	22	22,7600	23	23,1840
Massa molecular			222,360		221,370

Tabela 3.4 - Cálculo da massa molecular dos agentes estabilizantes (SM) [60].

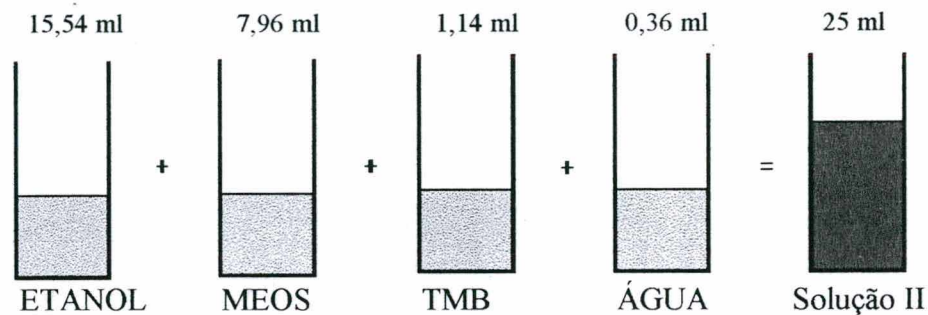
Após esta etapa, a solução gel I, composta por MEOS/ZNP/ETANOL, foi misturada com a solução sol, contendo nanopartículas de PbS/SM/ETANOL, na razão volumétrica de 1:1, formando 50 ml de solução sol-gel I e ficou sob agitação magnética durante 12 h a temperatura de 40 °C. Uma solução clara, sem nanopartículas, usando somente etanol, MEOS e ZNP, foi também preparada seguindo os mesmos procedimentos.

3.1.2.2 - Preparação de soluções sol-gel para os experimentos finais.

3.1.2.2.1 - Solução gel (TMB).

Foi selecionada uma matriz gel para ter como composição 20%B₂O₃ - 80%SiO₂ para permitir densificação a baixa temperatura e dar estabilidade às nanopartículas de PbS na sintetização das amostras. Uma solução contendo MEOS, TMB, etanol e água foi preparada para promover hidrolisação e polimerização em temperatura ambiente sob condições normais de atmosfera. Os dois ingredientes que formam maior volume desta solução são etanol e MEOS. Neste caso, o MEOS serve como precursor, e o etanol serve como um solvente para a mistura de MEOS e água. Os reagentes foram adicionados volumetricamente utilizando bureta e colocados em erlenmeyer com constante agitação na

seguinte ordem: etanol (15,54 ml), MEOS (7,96 ml), TMB (1,14 ml) e água (0,36 ml). A razão molar entre MEOS/TMB/água foi de 4:1:2. A mistura destes reagentes resultou 25 ml de solução II, conforme mostra o esquema da figura 3.10.



TMB - Trimetiletoxiborato - $[B(OCH_3)_3]$;
MEOS - Metiltrietoxisilano - $[CH_3Si(OC_2H_5)_3]$;
ETANOL - $[C_2H_5OH]$;
ÁGUA - $[H_2O]$.

Figura 3.10 - Esquema da mistura dos reagentes necessários para formar a solução gel a base de boro.

Os dados dos componentes estão listados na tabela 3.5.

Componente	Fórmula	Massa molecular (g)	Massa específica μ (g/ml)	Volume (ml)
TMB	$B(OCH_3)_3$	103,91	0,937	1,14
MEOS	$CH_3Si(OC_2H_5)_3$	178,30	0,895	7,96
ETANOL	C_2H_5OH	46,07	0,785	15,54
ÁGUA	H_2O	18,00	1,000	0,36
Solução gel II				25

Razão molar de MEOS/TMB = 4:1

Tabela 3.5 - Componentes da solução gel com TMB para os experimentos finais.

3.1.2.2.2 - Solução sol (AES).

Esta solução, denominada de solução sol II foi preparada com a seguinte composição: 80 % em peso de etanol (21,69 ml), 20% em peso de complexo PbS-AES (4,268 g), sendo que 20% em peso de PbS-AES é igual a 14% em peso de PbS e 6% em peso de AES.

Concentração da solução:

20% em peso de (AES + PbS)

80% em peso de etanol

Fórmulas:

$$V_t = V(\text{etanol}) + V(\text{AES}) + V(\text{PbS})$$

$$M_t = M(\text{etanol}) + M(\text{AES}) + M(\text{PbS})$$

$$\mu = \frac{M}{V}$$

Cálculo:

Massa total = 80% de etanol + 20% de (AES + PbS)

$$V_t = 25 \text{ ml} = 80\% \frac{M_t}{\mu}(\text{etanol}) + 14\% \frac{M_t}{\mu}(\text{AES}) + 6\% \frac{M_t}{\mu}(\text{PbS})$$

$$25 \text{ ml} = M_t \cdot \left(\frac{0,80}{0,785} + \frac{0,14}{0,95} + \frac{0,06}{7,5} \right)$$

$$25 \text{ ml} = 1,1745 \text{ ml/g } M_t$$

$$M_t = 21,286 \text{ g}$$

$$\mu_t = \frac{M_t}{V_t}$$

$$\mu_t = \frac{21,286 \text{ g}}{25 \text{ ml}}$$

$$\mu_t = 0,85 \text{ g / ml}$$

$$V(\text{etanol}) = \frac{80\% M_t}{\mu(\text{etanol})} = 21,69 \text{ ml}$$

$$M(\text{etanol}) = V(\text{etanol}) \cdot \mu(\text{etanol}) = 17,026 \text{ g}$$

$$V(\text{AES}) = \frac{14\% M_t}{\mu(\text{AES})} = 3,14 \text{ ml}$$

$$M(\text{AES}) = V(\text{AES}) \cdot \mu(\text{AES}) = 2,983 \text{ g}$$

$$V(\text{PbS}) = \frac{6\% \text{Mt}}{\mu(\text{PbS})} = 0,17 \text{ ml}$$

$$M(\text{PbS}) = V(\text{PbS}) \cdot \mu(\text{PbS}) = 1,275 \text{ g}$$

Dados dos componentes:

Componente	Fórmula	Massa molecular (g)	Massa específica μ (g/ml)	Volume (ml)
PbS	PbS	239,26	7,50	0,17
AES	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	222,36	0,95	3,14
ETANOL	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	0,785	21,69
Solução sol II				25

AES - 2,3-aminoetilaminopropiltrimetoxisilano.

Tabela 3.6 - Componentes da solução sol com AES para os experimentos finais.

A solução gel II, composta por MEOS/TMB/ETANOL/ÁGUA, foi misturada com a solução sol II, contendo nanopartículas de PbS/AES/ETANOL, na razão volumétrica 1:1, formando 50 ml de solução sol-gel II. Uma solução clara, sem nanopartículas de PbS, também foi preparada. A solução sol-gel II ficou sob agitação magnética durante 48 h a temperatura de 40 °C.

3.1.2.3 - Recobrimento de filmes.

Para fazer filmes finos de sol-gel com nanopartículas de PbS em lâminas de vidro para determinação de propriedades óticas, foram utilizadas duas técnicas de recobrimento: a) técnica de recobrimento por mergulhamento ou “*dip-coating*” e b) técnica de recobrimento por giramento ou “*spin-coating*”.

3.1.2.3.1 - Recobrimento por giramento.

A figura 3.11 mostra o equipamento utilizado para deposição de solução sol-gel para produzir filmes finos sobre lâminas de vidros no método denominado recobrimento

por giramento e a figura 3.12 mostra como uma lâmina de vidro era fixada no rotor do equipamento. Neste equipamento havia um dispositivo de água corrente que produzia a sucção necessária para fixar a lâmina de vidro quando o rotor girava.



Figura 3.11 - Equipamento utilizado para a técnica de recobrimento por giramento.

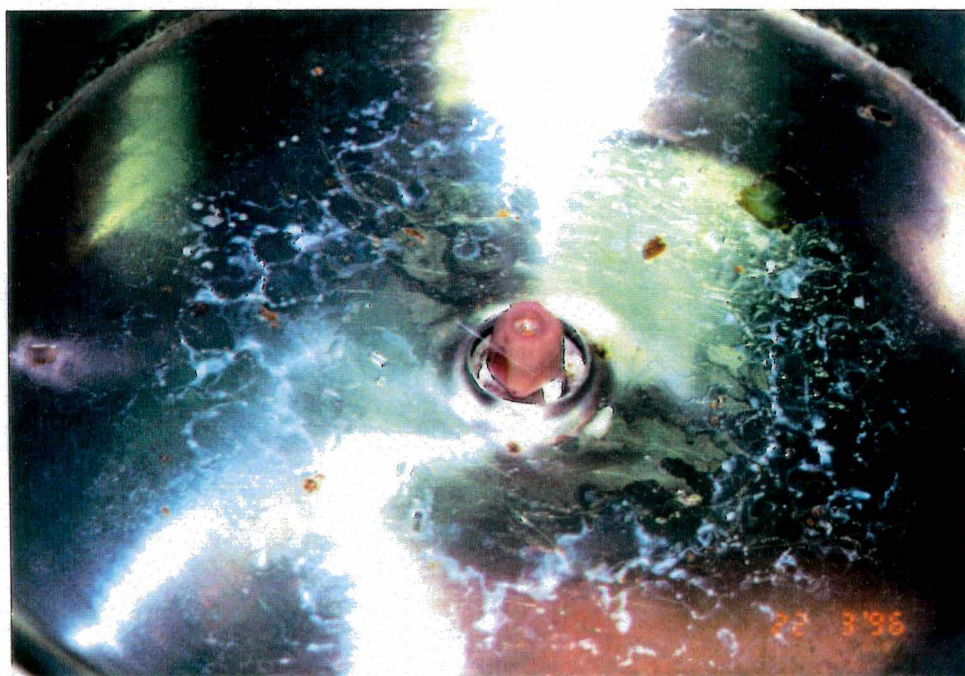


Figura 3.12 - Detalhe da fixação de lâmina de vidro que foi recoberta por solução sol-gel.

Gotas de solução sol-gel foram depositadas, utilizando conta-gotas ou bureta, sobre lâminas de vidro com dimensões de 18 mm x 18 mm e espessura de 0,10 a 0,14 mm ou 24 mm x 24 mm com espessura de 0,12 a 0,17 mm para formar filme sol-gel. Foram preparadas 8 tipos de amostras com soluções sol-gel I para os experimentos preliminares, sendo que foram feitas 3 lâminas de um mesmo tipo de amostra para análises posteriores. Para obter filmes finos, as aplicações foram a 400 rpm durante 100 s, com uma deposição, e a 750 rpm durante 100 s para três deposições. O volume de solução sol-gel para cada deposição foi de 100 µl. Deste último, após cada deposição, as lâminas recobertas foram aquecidas a 70 °C em torno de 1 h para acelerar a polimerização.

Em virtude da quantidade de variáveis que foram consideradas como: concentração de AOT, concentração do agente estabilizante, concentração de nanopartículas, tipo de agente estabilizante, conteúdo de água utilizado na solução sol-gel I, número de ciclos do rotor e o número de deposições de solução, as lâminas recobertas por soluções sol-gel I receberam uma codificação relativamente complexa para identificação das mesmas, visto que foi feito um estudo extensivo das propriedades físico-químicas do filme. Pode-se tomar como exemplo, as amostras F105E054 e G105E054. O “F” significa que a lâmina esteve submetida a rotação de 750 rpm e o “G”, 400 rpm; o número “1” significa que a lâmina recebeu uma única aplicação de solução sol-gel I. “05” na frente da letra significa que a concentração molar de AOT utilizado foi de 0,25 M; a letra “E” significa que o agente estabilizante presente na solução é AES. “05” após a letra significa que a concentração molar do agente estabilizante foi de $1,25 \cdot 10^{-2}$ M e o número “4” significa que o conteúdo de água utilizado na síntese de nanocristais foi 4.

Dos experimentos preliminares, observou-se que um número maior de deposições de solução sol-gel e número de ciclos do rotor mais reduzidos resultaram em filmes sol-gel com espessura mais adequada para análises de absorção e por isto estabeleceu-se as seguintes condições de operação no recobrimento por giramento para as amostras dos experimentos finais: a) frequência do rotor de 360 rpm durante 100 s; b) três deposições de 100 µl de solução sol-gel II.

Para os experimentos finais, foram preparadas nove lâminas pela técnica de recobrimento por giramento com três deposições de solução sol-gel II, nas quais, Após cada deposição, as lâminas recobertas foram aquecidas em estufa a temperatura de 70 °C durante 1 h. sendo que quatro lâminas foram recobertas com solução sol-gel II contendo partículas de PbS com $W = 4$ e tiveram a codificação STW4. Quatro outras lâminas foram recobertas com solução sol-gel II contendo partículas de PbS com $W = 10$ e tiveram a codificação STW10. Uma lâmina teve recobrimento de com uma deposição de solução sol-gel II ($W = 4$) e duas deposições com solução sol-gel II ($W = 10$), denominando-se STW4W10. Esta simplificação da codificação de amostras deve-se a redução de variáveis analisadas nos experimentos preliminares, visto que o agente estabilizante adotado foi o AES. Além disto, foram feitas duas amostras com solução clara, sem a presença de nanopartículas de PbS. Estas duas amostras tiveram a codificação BLC1.

3.1.2.3.2 - Recobrimento por mergulhamento.

A figura 3.13 mostra o equipamento utilizado pela técnica de recobrimento por mergulhamento para produção de filmes finos sol-gel II utilizados nos experimentos finais, bem como os controladores eletromecânicos de velocidade. A figura 3.14 mostra o dispositivo de fixação das lâminas de vidro, o dispositivo de fixação do copo que continha a solução sol-gel II. A figura 3.15 mostra esquematicamente como duas lâminas de vidro eram mergulhadas ao mesmo tempo recobrindo somente uma das faces de cada lâmina.

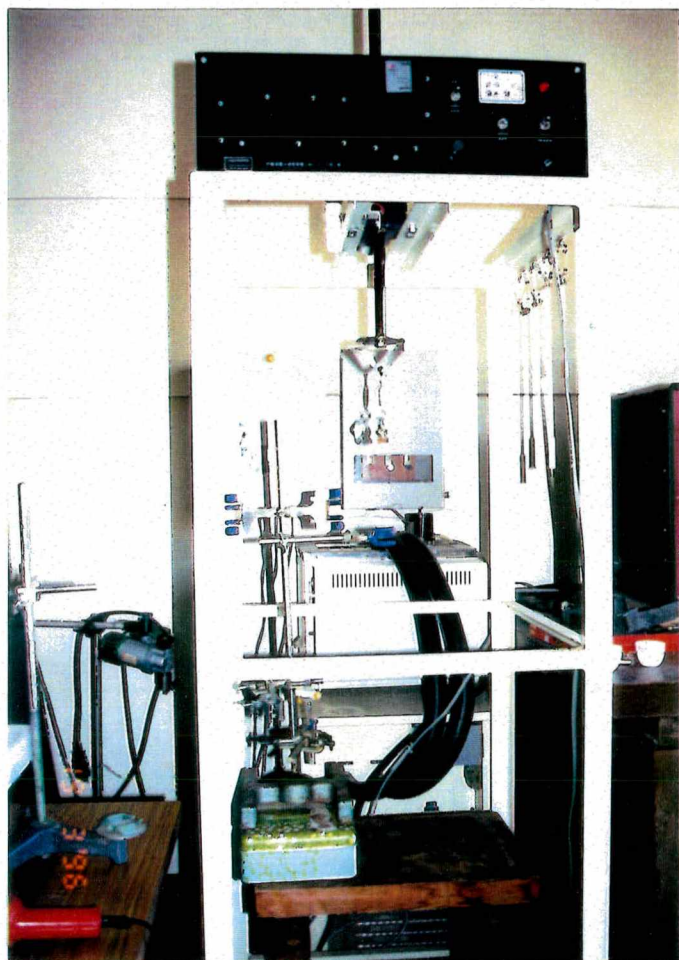


Figura 3.13 - Equipamento utilizado para a técnica de recobrimento por mergulhamento, e os controladores eletromecânicos de velocidade.

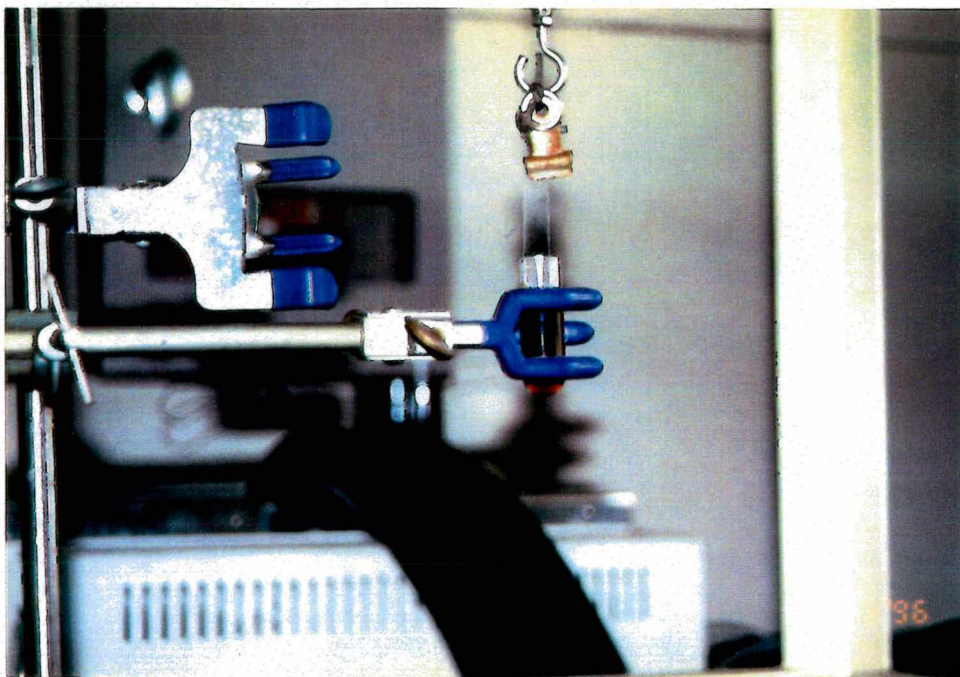
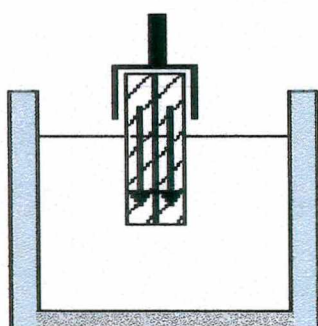


Figura 3.14 - Dispositivo utilizado para fixação de lâminas e do copo contendo a solução sol-gel II.



Imersão

Figura 3.15 - Esquema mostrando como duas lâminas de vidro eram mergulhadas ao mesmo tempo recobrendo somente uma das faces de cada lâmina.

10 ml da solução sol-gel II (para solução com partículas sintetizadas com $W = 4$ e $W = 10$) foi colocado dentro de um copo de vidro para submersão de lâminas de vidro (24 mm x 24 mm e espessura entre 0,12 a 0,17 mm). A velocidade de puxamento (imersão)

das amostras foi de 8 mm/s. Após o mergulhamento, as lâminas foram secadas a temperatura ambiente, sob condição normal de atmosfera, durante 1 h. O processo de mergulhamento foi repetido duas vezes a mais com o objetivo deixar um filme homogêneo. A deposição sol-gel sobre as lâminas de vidro mostrou ser transparente e uniforme.

Dez lâminas tiveram deposição de filme sol-gel II por esta técnica de recobrimento. Quatro lâminas que foram submersas em solução sol-gel II contendo partículas de PbS com W igual a 4, receberam o código DTW4; e quatro lâminas que foram submersas em solução contendo partículas de PbS com W igual a 10, receberam o código DTW10. Duas amostras foram feitas com solução clara (sem nanopartículas de PbS) e receberam o código BLC2.

A figura 3.16 mostra 4 lâminas com filme sol-gel II. As lâminas denominadas STW4 e STW10 foram recobertas pela técnica de giramento e as lâminas denominadas DTW4e DTW10 foram recobertas pela técnica de mergulhamento.

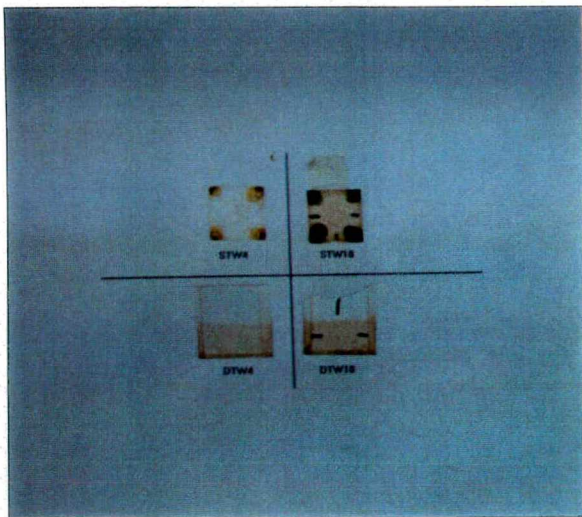


Figura 3.16 - Amostras STW4, STW10, DTW4 e DTW10.

3.2 - CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS.

3.2.1 - Determinação da energia de banda proibida - E_g .

As medidas óticas, como o espectro de transmitância e de absorção, constituem importantes modos de determinação das estruturas de bandas dos semicondutores. Transições eletrônicas foto-induzidas podem ocorrer entre diferentes bandas, as quais levam a determinação de energia de banda proibida. Um macrocristal de PbS tem energia de banda proibida do tipo direto de 0,41 eV a 300K [32,36,48]. Para nanocristais de materiais semicondutores que exibem efeito de confinamento quântico, o valor da energia de banda proibida - E_g - pode ser determinado através do espectro de absorção, onde, para determinados comprimentos de onda, se observa o surgimento de absorção da luz e, conseqüentemente, a reemissão de luz. Medidas óticas também podem ser usadas para estudar vibrações da rede [48]. Para melhor compreensão do método da determinação da energia de banda proibida - E_g - das amostras com nanopartículas de PbS será descrito nas seções seguintes o modo como foram realizadas as medidas óticas de transmitância e de absorção destas amostras.

3.2.1.1 - Transmitância e absorção.

A perda linear por absorção de um meio pode ser expressa pela lei de **Beer-Lambert** [48]:

$$I = I_o \cdot e^{-\alpha l} \quad \text{Equação 31}$$

Onde I_o , é a intensidade do feixe incidente, l a espessura da amostra e α o coeficiente de absorção por unidade de comprimento [48].

O coeficiente de absorção α não pode ser obtido diretamente de um único experimento de transmitância. Assim, a reflexão na frente e na saída da superfície devem ser levadas em conta. Para um feixe incidente normal, a intensidade de um feixe refletido pela frente da superfície é dado pela refletividade $R = \frac{I_r}{I_o}$ e a transmitância é dado por $T = \frac{I_t}{I_o}$, onde I_o é a intensidade do feixe incidente, I_t é a intensidade do feixe transmitido e I_r é a intensidade do feixe refletido. A absorção pode ser expressa por $A = \frac{I_a}{I_o}$ onde, I_a é a intensidade do feixe absorvido.

Pela conservação de energia, a intensidade do feixe incidente é igual a soma das intensidades dos feixes transmitido, refletido e absorvido, dada pela equação 4 (cap. 2.4):

$$I_o = I_t + I_r + I_a. \quad \text{Equação 4}$$

Assim, a intensidade do feixe transmitido pode ser expressa pela equação 32:

$$I_t = I_o - I_r - I_a \quad \text{Equação 32}$$

ou pela equação 7 (cap. 2.4):

$$I_t = I_o \cdot (1 - R)^2 \cdot e^{-\alpha l} \quad \text{Equação 7}$$

Logo, se a intensidade do feixe refletido for igual a intensidade do feixe incidente ($I_r = I_o$), a transmitância será nula ($I_t = 0$). Se intensidade do feixe refletido for aproximadamente igual a zero, ou zero ($I_r \cong 0$), pode-se expressar a intensidade do feixe transmitido pela equação 33:

$$I_t = I_o \cdot e^{-\alpha l} \quad \text{Equação 33}$$

Então, às vezes, é mais conveniente evitar medições de refletância, quando as espessuras do meio são muito finas ou transparentes [14].

3.2.1.1.1 - Transmitância de uma amostra.

A figura 3.17 mostra o esquema de uma análise de transmitância por um feixe incidente em uma amostra de vidro.

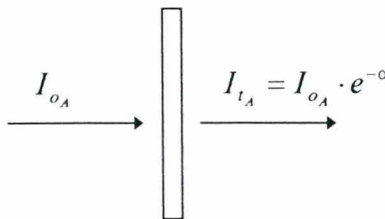

$$T_A = \frac{I_{t_A}}{I_{o_A}} = e^{-\alpha l} \quad \text{Equação 34}$$

Figura 3.17 - Esquema de uma análise de transmitância por um feixe incidente normal a superfície de uma amostra de vidro.

3.2.1.1.2 - Transmitância de duas amostras simultaneamente.

A figura 3.18 mostra o esquema de análises simultânea de transmitância por feixes incidentes em amostras de vidro, sendo que uma das amostras é dopada com partículas.

1. (s) - Amostra de vidro não dopada com partículas;
2. (c) - Amostra de vidro dopada com partículas.

$$I_{t_s} = I_{o_s} \cdot e^{-\alpha_1 l} \quad \text{Equação 35}$$

$$I_{t_c} = I_{o_c} \cdot e^{-\alpha_2 l} \quad \text{Equação 36}$$

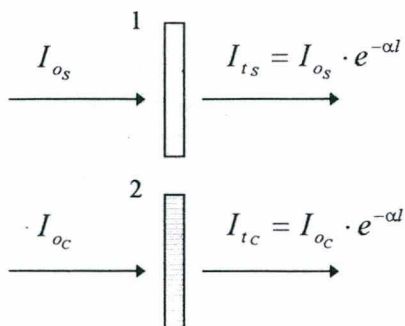


Figura 3.18 - Esquema de análise de transmitância simultaneamente por feixes incidentes normal a duas superfícies de amostras. Amostra 1, sem partículas, ou seja, não dopadas. Amostra 2, com partículas, ou seja, dopadas.

Quando $I_{0s} = I_{0c}$, obtém-se a transmitância potencial dada por:

$$T_{POTENCIAL} = \frac{I_{tc}}{I_{ts}} = e^{-(\alpha_2 \cdot l - \alpha_1 \cdot l)} \quad \text{Equação 37}$$

Em termos de transmitância, pode-se fazer a seguinte análise:

T_{acp} - Transmitância da amostra com partículas;

T_{asp} - Transmitância da amostra sem partículas;

I_{tcp} - Intensidade do feixe transmitido da amostra com partículas;

I_{ocp} - Intensidade do feixe incidente sobre a amostra com partículas;

I_{tsp} - Intensidade do feixe transmitido da amostra sem partículas;

I_{osp} - Intensidade do feixe incidente sobre a amostra sem partículas.

$$T_{acp} = \frac{I_{tcp}}{I_{ocp}} = e^{-\alpha_1 \cdot l} \quad \text{Equação 38}$$

$$T_{asp} = \frac{I_{tsp}}{I_{osp}} = e^{-\alpha_2 \cdot l} \quad \text{Equação 39}$$

Fazendo a divisão da equação 38 pela equação 39, obtém-se:

$$\frac{T_{acp}}{T_{asp}} = \frac{\frac{I_{tcp}}{I_{ocp}}}{\frac{I_{tsp}}{I_{osp}}} = \frac{e^{-\alpha_1 \cdot l}}{e^{-\alpha_2 \cdot l}} \quad \text{Equação 40}$$

Quando as intensidades dos feixes incidentes são iguais ($I_{ocp} = I_{osp}$) tem-se:

$$T_{POTENCIAL} = \frac{T_{acp}}{T_{asp}} = \frac{I_{tcp}}{I_{tsp}} = e^{-(\alpha_1 \cdot l - \alpha_2 \cdot l)} \quad \text{Equação 41}$$

Para a região visível e infravermelho, podemos aproximar $\alpha_2 \cong 0$, obtendo-se a equação 37:

$$T_{POTENCIAL} = \frac{T_{acp}}{T_{asp}} = \frac{I_{tcp}}{I_{tsp}} = e^{-\alpha_1 \cdot l} \quad \text{Equação 37}$$

3.2.1.2 - Espectro de transmitância.

Os espectros de transmitância e de absorção de infravermelho, luz visível e ultravioleta das amostras foram determinadas utilizando-se dois espectrômetros: a) Hitachi M-330 (análises realizadas no ONRI - Japão) ; b) HP M-8452 (análises realizadas no Laboratório de Química da UFSC). A figura 3.19 mostra o equipamento Hitachi M-330, a figura 3.20 mostra um detalhe do compartimento (aberto) onde as amostras eram posicionadas para a incidência de feixes de luz nas amostras para a obtenção de dados de absorção e transmitância.



Figura 3.19 - Mostra o equipamento Hitachi M-330 utilizado para a obtenção de dados dos espectros de absorção e transmitância de amostras com e sem nanopartículas de PbS.

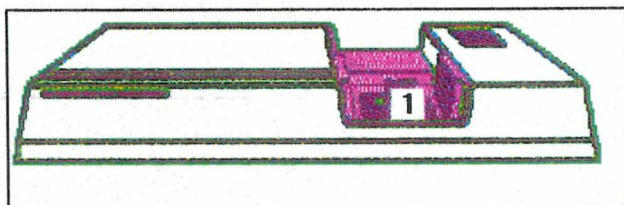


Figura 3.20 - Detalhe do compartimento aberto [1]de um espectrômetro.

A figura 3.21 a) mostra uma curva típica de transmitância em função do comprimento de onda da amostra BLC1 (lâmina de vidro com filme sol-gel II sem nanopartículas). O ruído que aparece entre 180 nm e 280 nm é devido a absorção do ultravioleta pela lâmina de vidro que suporta a amostra. Por isto, mostraremos o espectro sempre a partir de 300 nm, como mostrado na figura 3.21 b). O mesmo procedimento foi feito para qualquer amostra com filme sol-gel e para soluções de etanol e heptano. Pode-se observar que a transmitância para a amostra BLC1 é de aproximadamente 100%, com algumas flutuações, para o intervalo de comprimento de onda de 280 nm a 850 nm.

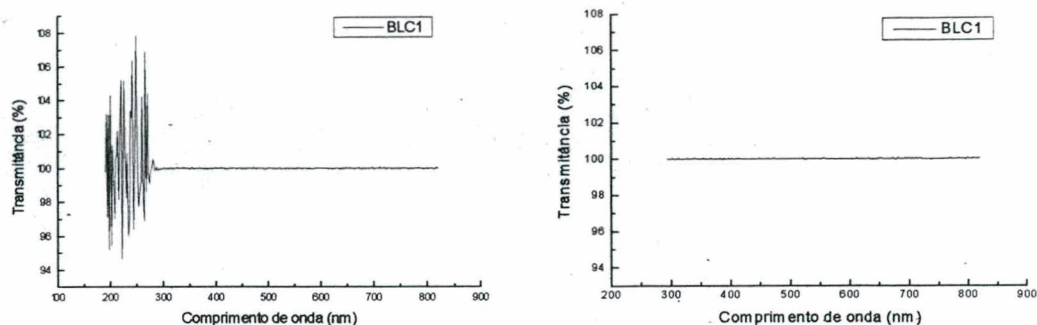


Figura 3.21 - Curvas de transmitância da amostra BLC1. a) Espectro com irradiação do ultravioleta; b) Espectro corrigido.

A figura 3.22 mostra a curva de transmitância em função do comprimento de onda de uma amostra com filme sol-gel II com nanopartículas de PbS (amostra STW4). Pode-se observar que a transmitância reduz com a diminuição do comprimento de onda que é devido a absorção das nanopartículas de PbS. As medidas foram realizadas simultaneamente e a transmitância potencial das amostras foi determinada matematicamente pela equação 37.

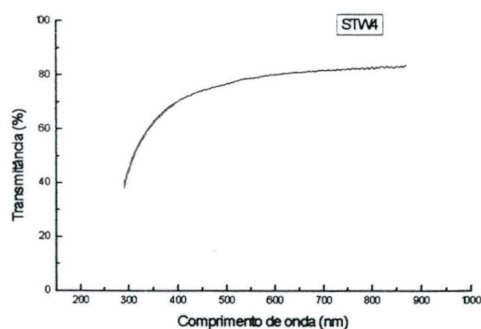


Figura 3.22 - Espectro de transmitância da amostra STW4.

3.2.1.3 - Análise de erros de medidas do espectro de transmitância.

Os espectros de transmitância das amostras em solução etanólica e das amostras com filme de sol-gel, que foram realizadas nos equipamentos Hitachi M-330 e HP M-

8452, apresentaram flutuações de medidas que podem ser devido a imprecisão dos equipamentos, interferências eletromagnéticas, defeitos da fonte emissora e etc, que não cabe neste trabalho avaliá-los.

3.2.1.3.1 - Ensaios realizados no equipamento HP M-8452.

As amostras STW10, DTW4, BLC1 e BLC2 foram analisadas no espectrômetro HP M-8452 . A figura 3.23 e figura 3.24 mostram os espectros de transmitância dos dados obtidos da amostra DTW4 e STW10.

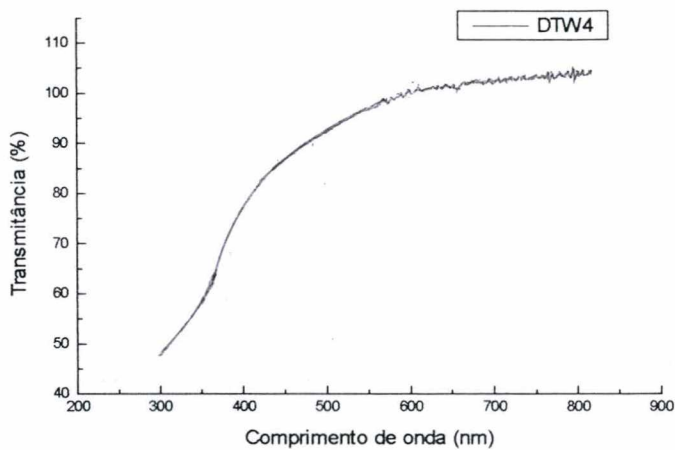


Figura 3.23 - Espectro de transmitância da amostra DTW4.

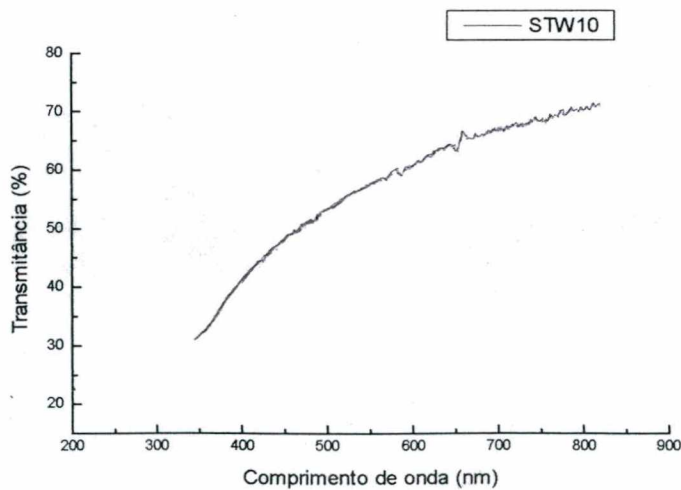


Figura 3.24 - Espectro de transmitância da amostra STW10.

3.2.1.3.2 - Ensaios realizados no equipamento HITACHI M-330.

Todas as demais amostras feitas (com filme sol-gel e soluções etanólicas e de heptano) para os experimentos preliminares e finais foram analisadas no espectrômetro Hitachi M-330. A figura 3.25 mostra o gráfico do espectro de transmitância dos dados obtidos da amostra STW4 neste equipamento.

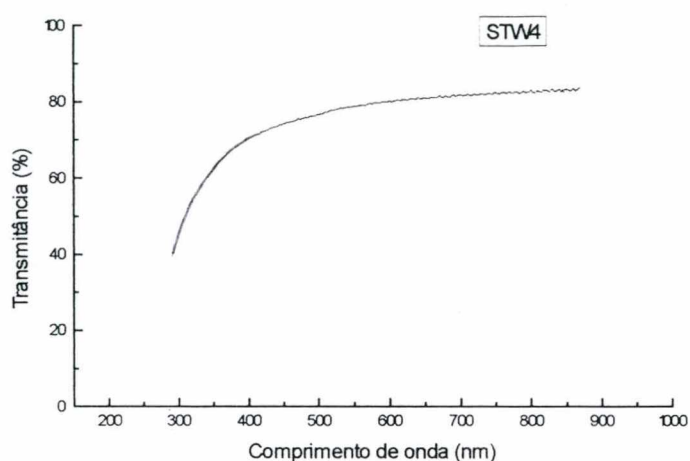
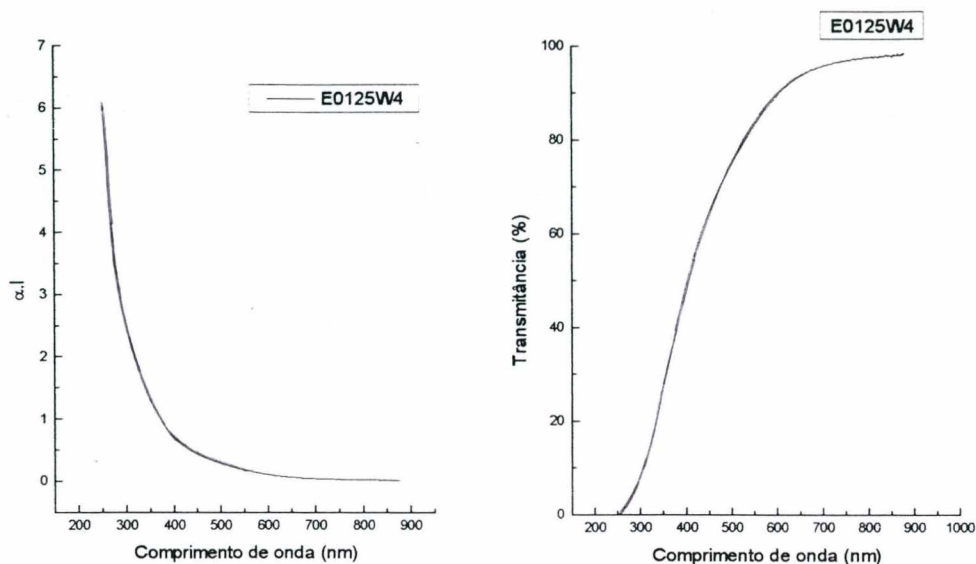


Figura 3.25 - Espectro de transmitância da amostra STW4.

3.2.1.4 - Espectro de absorção.

A amostra E0125W4 (solução etanólica com 0,125% em peso de nanopartículas de PbS que foi sintetizada com conteúdo de água igual a 4 [$W = 4$]) foi escolhida para a explanação do método da determinação de E_g a partir do espectro de absorção. Este método foi usado em todas as demais amostras produzidas nos experimentos preliminares e finais. A figura 3.26 mostra os espectros de absorção e transmitância da amostra E0125W4.



a)

b)

Figura 3.26 - a) Curva de absorção ($\alpha \cdot l \times \lambda$); b) Curva de transmitância ($T \times \lambda$) para amostra E0125W4.

Do espectro de transmitância, fig. 3.26 b), e considerando que a intensidade do feixe transmitido é dada pela equação 33, $I_t = I_o \cdot e^{-\alpha l}$, pode-se encontrar o valor de $\alpha \cdot l$ das medidas pela equação 42 e gerar o espectro de absorção ($\alpha \cdot l \times \lambda$), mostrado pela figura 3.26 a).

$$\alpha l = -\ln\left(\frac{I_t}{I_o}\right) \quad \text{Equação 42}$$

Onde α é o coeficiente de absorção e l a espessura da amostra.

Os espectros de absorção de todas as soluções (heptano, etanol e filme sol-gel) com PbS mostraram uma cauda (linha prolongada) que pode ser devido ao alargamento da curva de distribuição do tamanho das partículas, defeitos de estados e, menos provável, transições indiretas.

Supondo que o coeficiente de absorção α seja proporcional a $(h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}}$ [32,48],

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 43}$$

ou

$$\alpha \propto \left(\frac{hc_o}{\lambda} - E_g \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 44}$$

onde α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência, c_o é a velocidade da luz, λ é o comprimento de onda, E_g a energia de banda proibida e $n = 1, 3, 4$ ou 6 para as transições: diretas permitidas, diretas proibidas, indiretas permitidas e indiretas proibidas [32], pode-se ajustar a equação 44 como uma lei quadrática ($n = 2$) e que combinado com a equação 42, obtém-se a equação 45:

$$\alpha l = \alpha_o l \left(\frac{hc_o}{\lambda} - E_g \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 45}$$

Elevando os termos ao quadrado, obtém-se a equação 46:

$$(\alpha l)^2 = (\alpha_o l)^2 \cdot \left(\frac{hc_o}{\lambda} - E_g \right) \quad \text{Equação 46}$$

Quando $(\alpha l)^2 = 0$ tem-se a equação 47, da qual pode-se determinar o valor da energia de banda de proibida

$$\frac{hc_o}{\lambda} = E_g \quad \text{Equação 47}$$

Onde h é a constante de Planck ; $h = 6,6260755 \cdot 10^{-34}$ Js e c_o é a velocidade da luz ; $c_o = 2,99792458 \cdot 10^8 \frac{m}{s}$ e $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

Assim, $hc_o = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 2,99 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 1,23998 \cdot 10^{-6} \text{ eVm} = 1.239,98 \text{ eVnm}.$

Da análise de transmitância da amostra E0125W4 feita no equipamento Hitachi M-330 foi obtida as colunas A (transmitância) e B (comprimento de onda - λ (nm)). A tabela 3.10 mostra uma pequena amostragem de dados visto que foi gerado cerca de 2.000 pontos.

Transmitância (%)	Comprimento de onda (nm)	$(\alpha \cdot l)$	$(\alpha \cdot l)^2$	Energia - hc_o/λ (eV);
98,48	877,5	0,01532	0,00023	1,41308
98,45	877,3	0,01562	0,00024	1,41340
98,32	877,0	0,01694	0,00029	1,41389
98,27	876,7	0,01745	0,00030	1,41437
98,63	876,4	0,01379	0,00019	1,41486
98,41	876,1	0,01603	0,00026	1,41534
98,25	875,9	0,01765	0,00031	1,41566
98,13	875,7	0,01888	0,00036	1,41599
98,1	875,3	0,01918	0,00037	1,41663
98,29	875,1	0,01725	0,00030	1,41696
98,47	874,7	0,01542	0,00024	1,41761
98,49	874,4	0,01522	0,00023	1,41809
98,44	874,3	0,01572	0,00025	1,41825
98,22	874,0	0,01796	0,00032	1,41874
98,07	873,7	0,01949	0,00038	1,41923
98,13	873,4	0,01888	0,00036	1,41972
98,21	873,1	0,01806	0,00033	1,42020
98,16	872,8	0,01857	0,00034	1,42069
98,25	872,6	0,01765	0,00031	1,42102
98,12	872,2	0,01898	0,00036	1,42167
98,15	872,0	0,01867	0,00035	1,42200
98,06	871,7	0,01959	0,00038	1,42248
98,09	871,4	0,01928	0,00037	1,42297

Tabela 3.7 - Pequena amostragem de dados extraídos do espectrômetro Hitachi M-330 que registrou cerca de 2.000 pontos para intervalos de comprimento de onda entre 280 a 900 nm da amostra E0125W4.

Através de dados obtidos e calculados, como os da tabela 3.10 para amostra E0125W4, produziu-se gráficos - $(\alpha \cdot I)^2 \times hc_0/\lambda$ (eV) para as amostras com nanopartículas em solução aquosa e em filmes sol-gel, conforme mostra a figura 3.27 e, traçando uma tangente a curva $(\alpha \cdot I)^2 \times hc_0/\lambda$ de valores mais elevado, obteve-se o valor de energia de banda proibida - E_g .

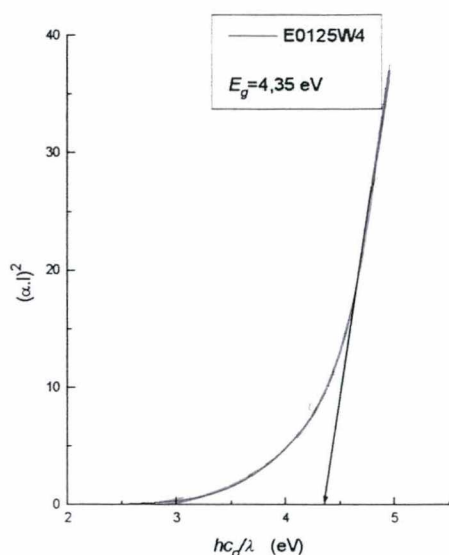


Figura 3.27 - Curva $(\alpha I)^2 \times \frac{h c_o}{\lambda}$ para a amostra E0125W4.

3.2.1.5 - Determinação da incerteza do valor de energia de banda proibida.

Para cada amostra com nanopartículas de PbS foram feitas 5 medidas do valor da energia de banda proibida pelo método gráfico, na qual obteve-se a média e desvio padrão das medidas. O desvio padrão foi considerado a incerteza. Por exemplo, o valor de energia de banda proibida para a amostra E0125W4 é de $4,35 \pm 0,09$ eV.

3.2.2 - Determinação do tamanho das nanopartículas de PbS.

Para a determinação do tamanho médio das partículas pode-se utilizar vários métodos como: difração de raio-X, difração de raio-X em pequenos ângulos, microscopia de transmissão eletrônica e por aceleração de partículas em ciclotron [11,20,37,39,49,51]. O método de difração de raio-X pode informar o tamanho médio das partículas a partir da medida da largura dos picos do espectro de difração de raio-X. Cristais muito grandes produzem picos bem definidos e com largura muito pequena. A medida que os cristais ficam menores e com má formação (empilhamento das células unitárias), os planos de reflexão ou o espaçamento entre os planos paralelos tornam-se irregulares, não conseguindo refletir eficientemente o raio-X nos ângulos correspondentes aos ângulos de Bragg, resultando espectro de difração com picos alargados e difusos, similares aos espectros de líquidos e sólidos amorfos [94, 95].

O diâmetro médio das partículas pode ser determinado pela equação de Debye-Scherrer [39,50,51,61] dado por:

$$L = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\delta 2\theta \cdot \cos \theta} \quad \text{Equação 48}$$

Onde λ é o comprimento de onda do feixe de raio-X ; $\delta 2\theta$ (rad) é a largura total a meia altura do pico, que também pode ser interpretada como a largura da base do pico [$\Delta 2\theta$ (rad)] dividido por 2 - relação de triângulos - e L o diâmetro da partícula.

Uma análise preliminar de difração de raio-X foi feito usando 1 grama de nanopartículas de PbS que precipitaram das soluções etanólicas. Estas nanopartículas foram encapsuladas pelo agente APS e sintetizadas com conteúdo de água $W = 10$. Para análise utilizou-se a linha do cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) a 40 KV e 20 mA. A figura 3.28

mostra o espectro de difração de raio-X para estas nanopartículas. A tabela 3.8 mostra os dados pertinentes a operação.

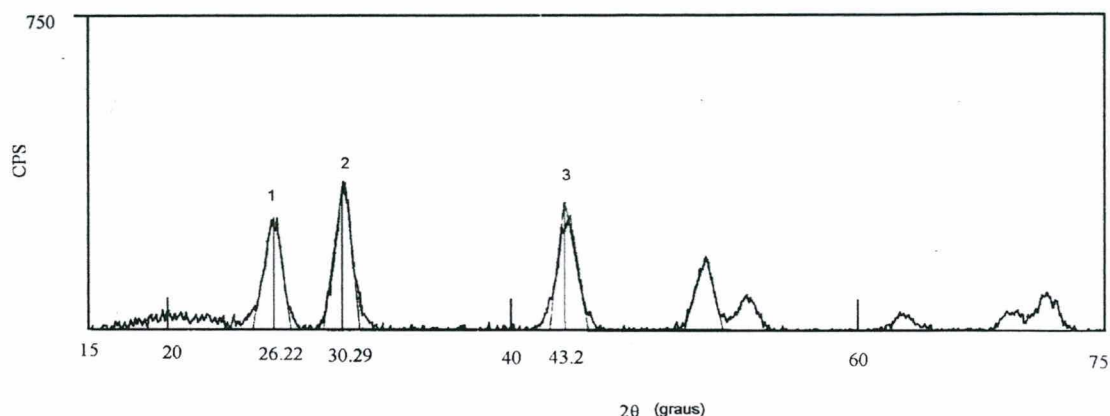


Figura 3.28 - Espectro de raio-X de partículas de PbS encapsuladas com o agente APS e $W = 10$ que precipitaram. O espectro mostra picos característicos da galena (PbS).

Nome da amostra:	PbSW10
Material anódico:	Cu
DDP e corrente:	40 KV 20 mA
Velocidade de varredura:	2 graus/min
Passo:	0,01 graus
Data:	26/01/96
Intensidade.:	31 CPS
2ª Deriv.:	34 CPS/ (grau x grau)
Largura:	0,1 grau

Tabela 3.8 - Condições da difração de raio-X feitas no espectrômetro de difração de raio-X do ONRI.

A tabela 3.9 mostra os dados calculados a partir da figura 3.28 para três picos do espectro de difração de raio-X.

	Pico 1	Pico 2	Pico 3
$\Delta 2\theta$ (rad)	0,03869	0,03672	0,03909
$\delta 2\theta$ (rad)	0,01934	0,01836	0,01954
2θ (graus)	26,2217	30,2941	43,1900
θ (graus)	13,1108	15,1470	21,5950
$\lambda = 1,542 \text{ \AA}$			
$L = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\delta 2\theta \cdot \cos \theta} (\text{\AA})$	73,645	78,302	76,361

Tabela 3.9 - L é o diâmetro calculado em relação ao espectro de difração de raio-X da figura 3.28.

Vários grupos têm demonstrado que o conteúdo de água, ou seja, que a razão $W = [H_2O]/[AOT]$ controla o tamanho dos cristais coloidais formados por reações iônicas [31-38,41,48,51,52]. Estudos de PILENI ET AL [33-35,49] têm mostrado que o diâmetro da partícula pode ser descrito por:

$$D_W = 3 \cdot W \text{ (\AA)}. \qquad \text{Equação 49}$$

Desta forma, as nanopartículas sintetizadas com $W = 10$, em suspensão em solução etanólica ou em solução sol-gel, devem apresentar um diâmetro de 30 Å e nanopartículas sintetizadas com $W = 4$, devem apresentar um diâmetro de 12 Å.

Da síntese de nanopartículas de PbS descrita na seção 3.1, somente as partículas sintetizadas com conteúdo de água $W = 4$ e agente estabilizante AES foram produzidas com quantidade suficiente para análises de raio-X (2,4 gramas de pó de complexo PbS-agente estabilizante AES). Parte do pó foi utilizado para análises de espectro de absorção em solução etanólica e produção de filmes finos de sol-gel. Assim, 1,86 gramas de pó foi usado na análise de difração de raio-X em um aparelho Phillips, modelo X-PERT, no Laboratório de Materiais da UFSC a temperatura ambiente, utilizando também a linha do cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) a 40 KV e 20 mA. A figura 3.29 mostra o espectro de difração de raio-X destas partículas de PbS.

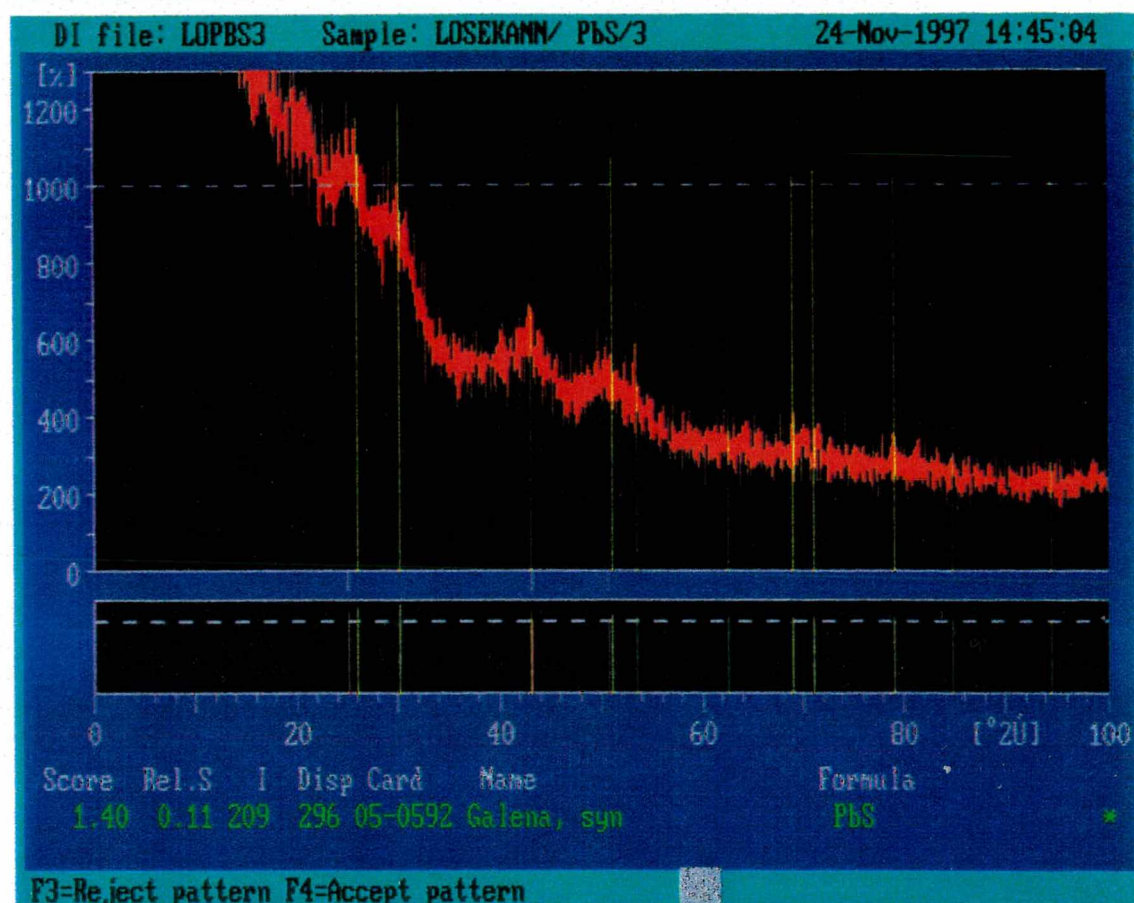


Figura 3.29 - Espectro de difração de raio-X para nanopartículas de PbS sintetizadas com conteúdo de água $W = 4$ e com agente estabilizante AES. A imagem foi colhida diretamente do computador do aparelho Phillips, modelo X-PERT, com faixa de varredura de 0° a 100° para 2θ .

Na figura 3.30 mostra-se o espectro de difração de raio-X no intervalo 5° até 60° . Observa-se que este espectro apresenta um ruído de fundo muito grande, e por isto, foi preciso fazer uma operação matemática com uma função do tipo $Y = A + B \cdot e^{-(2\theta - \theta_0)}$ para minimizá-lo, figura 3.31.

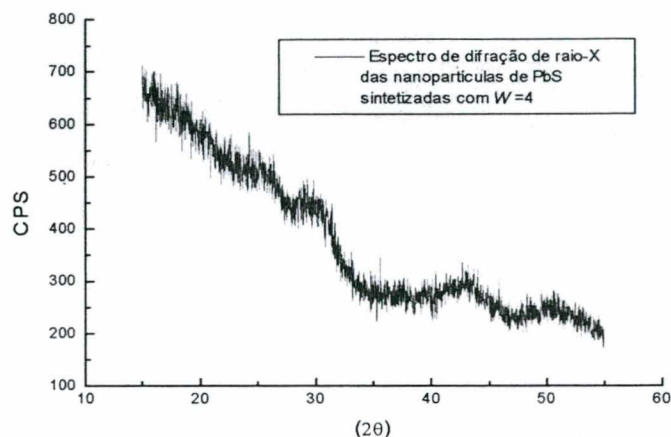


Figura 3.30 - Difração de raio-X das nanopartículas de PbS sintetizadas com AES e $W = 4$.

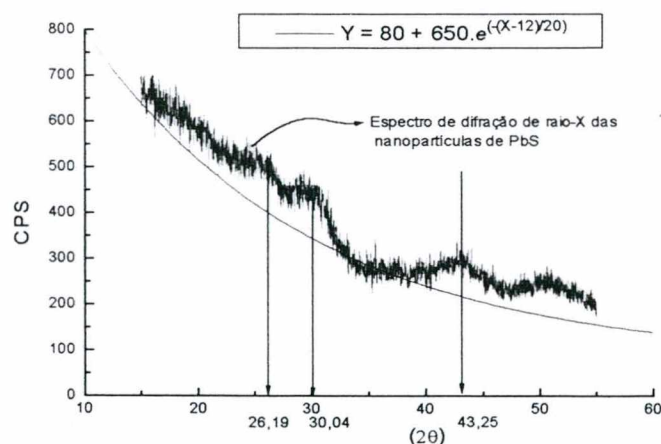


Figura 3.31 - Difração de raio-X para nanopartículas de PbS. A curva expressa pela equação 50 é a curva de fundo para efetuar o cálculo do diâmetro médio das nanopartículas.

Fazendo-se a diferença entre ambas, espectro de difração e a curva gerada pela equação 50, o espectro resultante mostra mais claramente os picos de difração dos nanocristais de PbS, conforme mostra a figura 3.32, permitindo determinar a largura dos picos de difração.

$$Y = 80 + 650 \cdot e^{(-(\frac{2\theta - 12}{20}))}$$

Equação 50

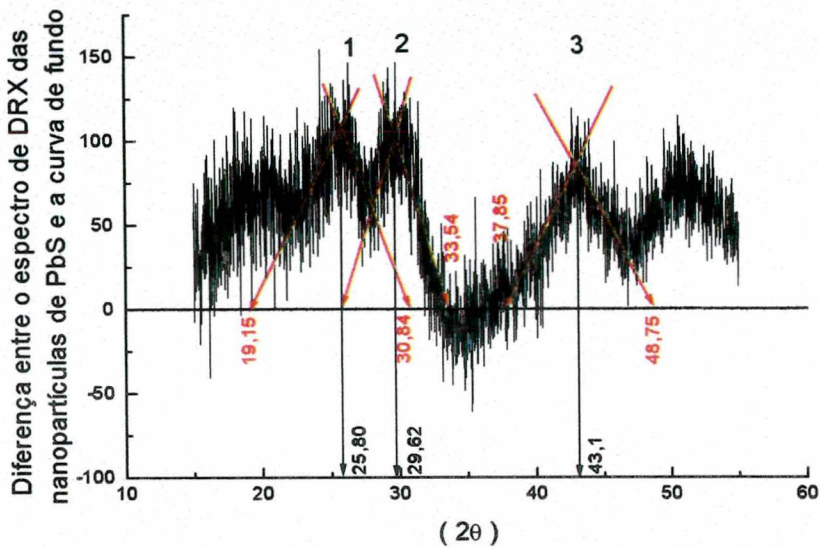


Figura 3.32 - Diferença entre o espectro de difração de raio-X das nanopartículas de PbS e a curva expressa pela equação 50.

A tabela 3.10 mostra os dados calculados a partir da figura 3.32 para três picos do espectro de difração de raio-X destas nanopartículas de PbS.

		Pico 1	Pico 2	Pico 3
$\Delta 2\theta$ (graus)		11,69	7,74	10,93
$\delta 2\theta$ (rad)		0,102	0,0675	0,0954
2θ (graus)		25,80	29,62	43,10
θ (graus)		12,90	14,81	21,55
$\lambda = 1,542 \text{ \AA}$				
$L = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\delta 2\theta \cdot \cos \theta} \text{ (\AA)}$		13,95	21,25	15,64
Dmédior (Å)	16,95 ± 3,00			

Tabela 3.10 - L é o diâmetro calculado. Dmédio é o diâmetro médio.

Neste caso, vê-se claramente, que o raio médio das nanopartículas de PbS ($r = 8,47 \text{ \AA}$) é inferior ao raio de Bohr do éxciton, apresentando o efeito de confinamento quântico.

3.2.3 - Determinação da espessura dos filmes sol-gel.

A técnica utilizada para medir a espessura do filme das amostras foi a da microscopia [61-65], por meio de corte transversal, para analisar a superfície das mesmas. Por isto, somente após o levantamento completo de dados utilizando os espectrômetros Hitachi M-330 e HP M-8452 e de ensaios na bancada de laser foi possível submeter as amostras a destruição parcial. Tendo em vista que as amostras com filme sol-gel I produzidas nos experimentos preliminares não apresentaram sinal de conjugação de fase nos experimentos com laser, somente as amostras com filme sol-gel II, STW4, STW10, STW4W10, DTW4 e DTW10, produzidas nos experimentos finais, foram seccionadas por meio de riscamento com diamante e posteriormente analisadas em microscópio eletrônico de varredura Phillips modelo XL30 do Laboratório de Materiais da UFSC. A figura 3.33 mostra um esquema da seção de corte das amostras.

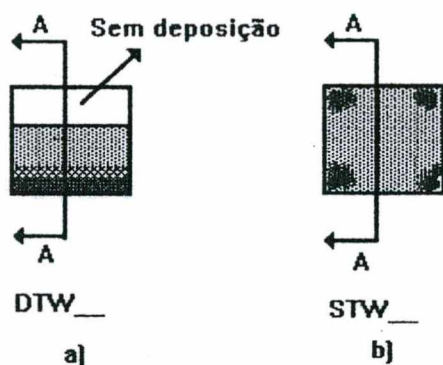


Figura 3.33 - Seção de corte das amostras: a) DTW4, DTW10; b) STW4, STW10, STW4W10.

Foi observado que as amostras com deposições de solução sol-gel II pelo processo de recobrimento por mergulhamento apresentaram maior homogeneidade do filme ao longo do substrato (lâmina de vidro) com aumento linear da espessura na direção do término do banho, figura 3.34 a). No processo de recobrimento por giramento, a deposição do filme ocorreu de modo a gerar uma espessura de filme com perfil parabólico sobre a superfície do substrato, conforme mostra a figura 3.34 b). A figura 3.35 mostra

irregularidades da superfície do filme no modo parabólico em amostras produzidas pela técnica de recobrimento por giramento.

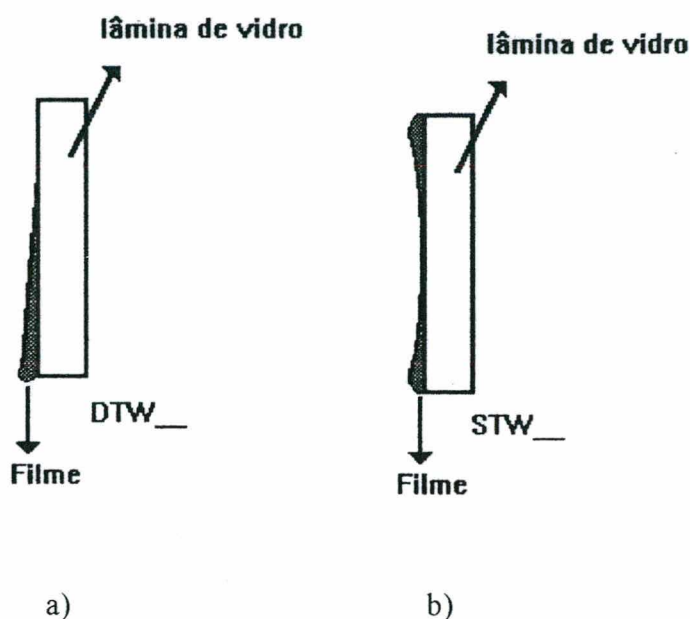


Figura 3.34 - Perfil das amostras recobertas por filmes finos. a) Recobrimento por mergulhamento; b) Recobrimento por giramento.

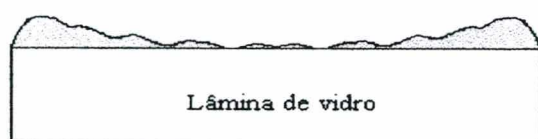


Figura 3.35 - Irregularidades da deposição do filme nas amostras recobertas pela técnica de recobrimento por giramento.

As figuras 3.36 a 3.44 mostram imagens de filmes das amostras. As medidas das espessuras foram feitas sobre as imagens.

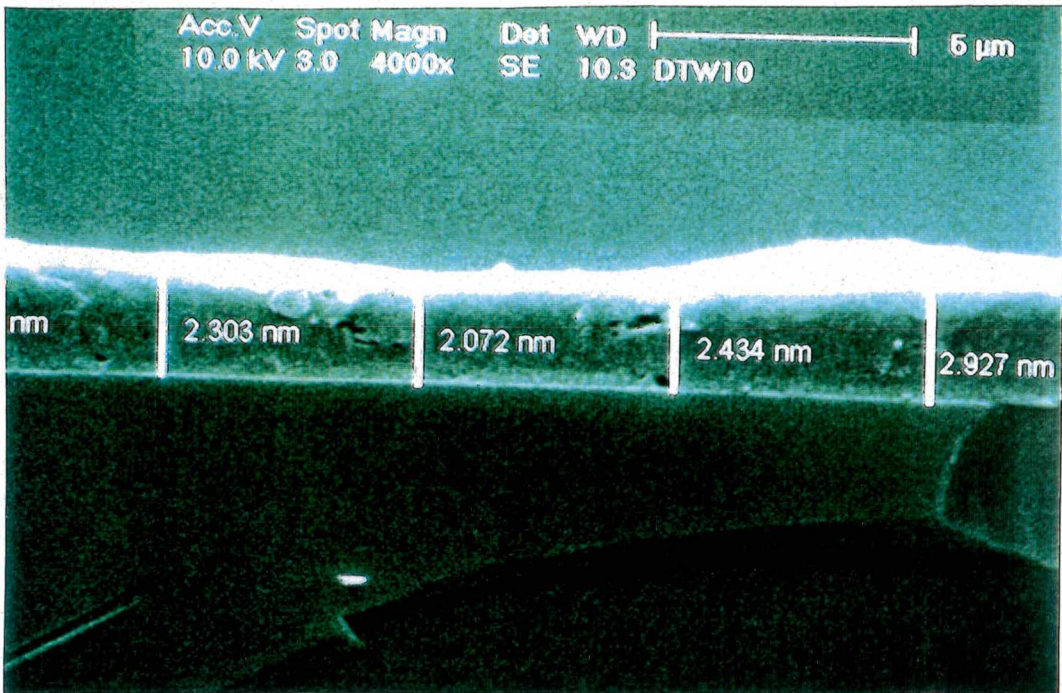


Figura 3.36 - Amostra DTW10. Região aproximada que houve a incidência do feixe de laser. Ampliação: 4.000x. Espessura média 2.486,6 nm ± 334,14 nm.

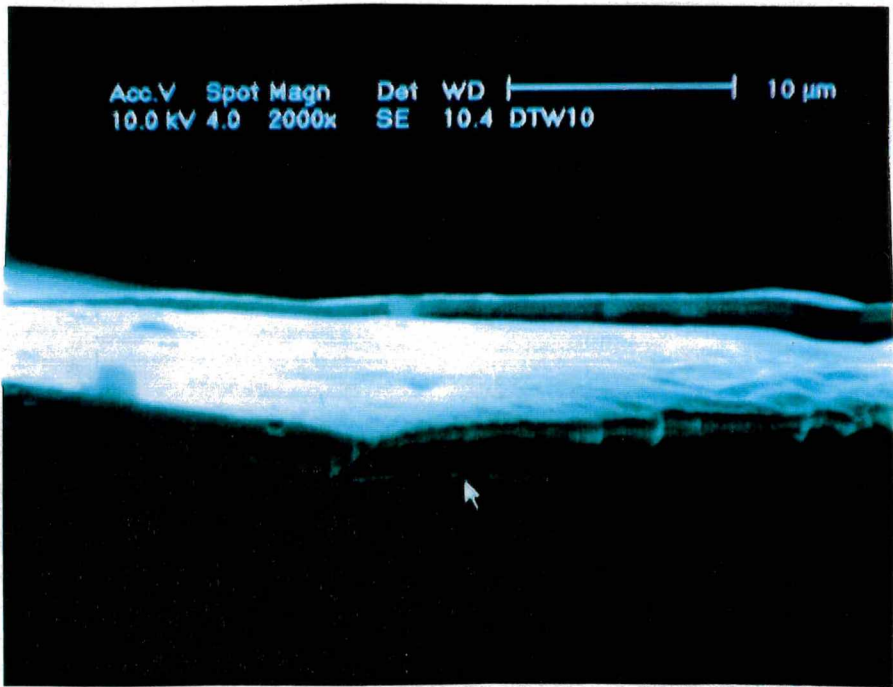


Figura 3.37 - Amostra DTW10. A figura mostra uma vista parcial de topo da região que houve a incidência do feixe de laser. Ampliação: 2.000x. Espessura média 2.486,6 nm ± 334,14 nm.

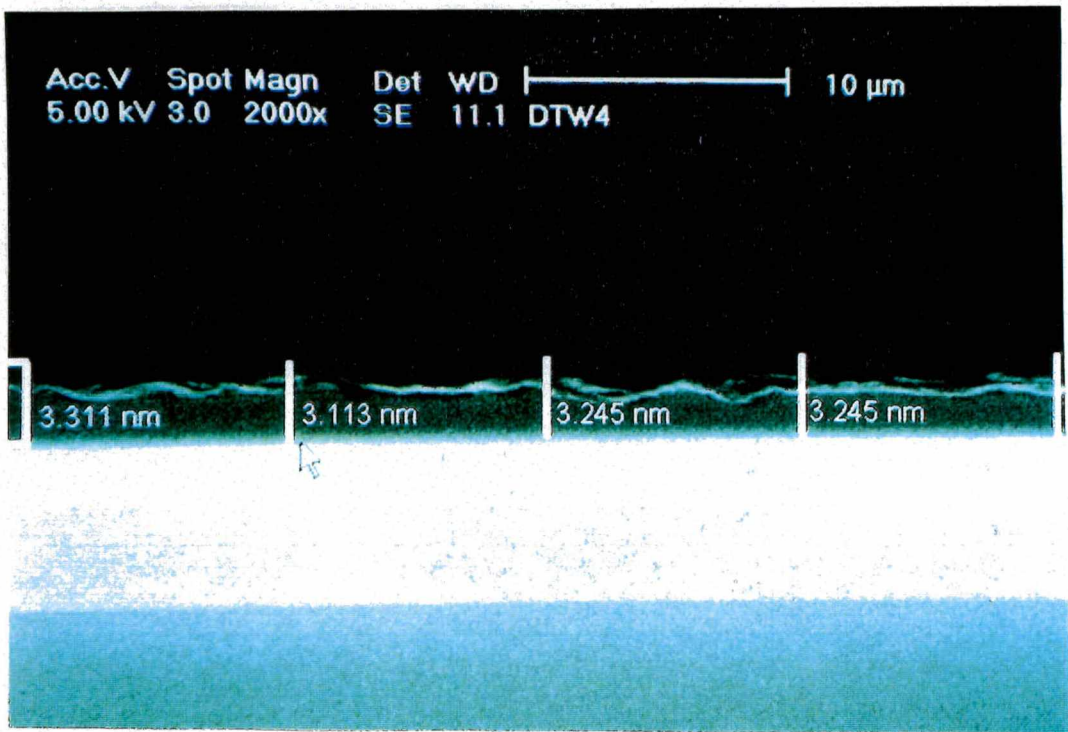


Figura 3.38 - Amostra DTW4. Região aproximada que houve a incidência do feixe de laser. Ampliação: 2.000x. Espessura média 3.205,2 nm ± 88,81 nm.

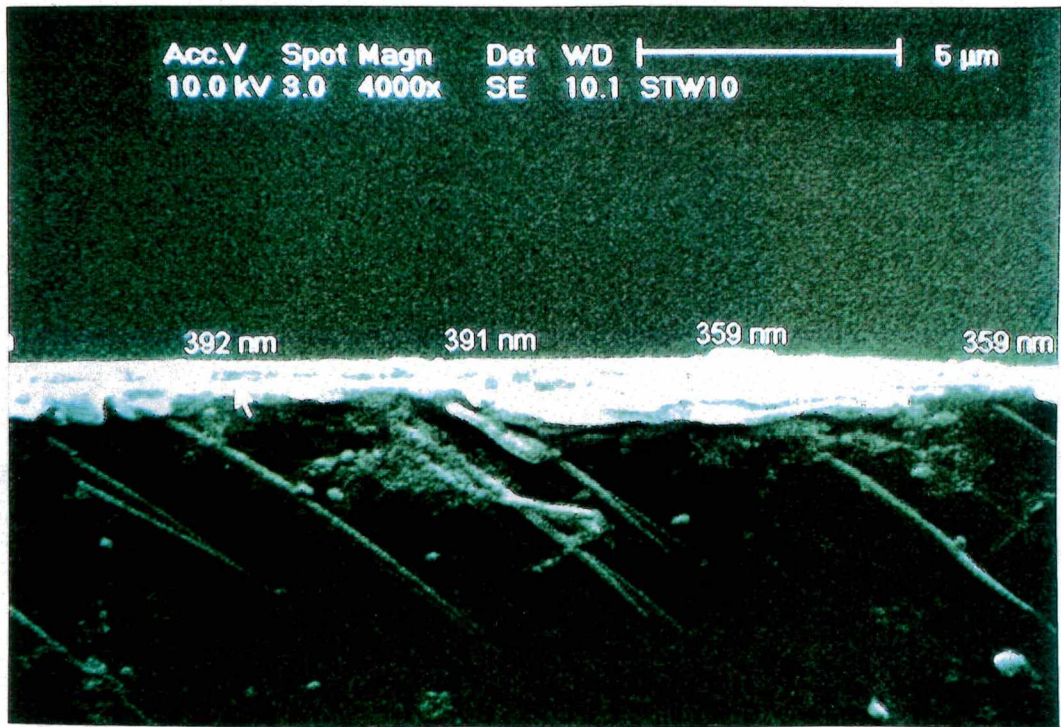


Figura 3.39 - Amostra STW10. Região central da amostra na qual houve a incidência do feixe de laser. Ampliação: 4.000x. Espessura média 372 nm ± 17,8 nm.

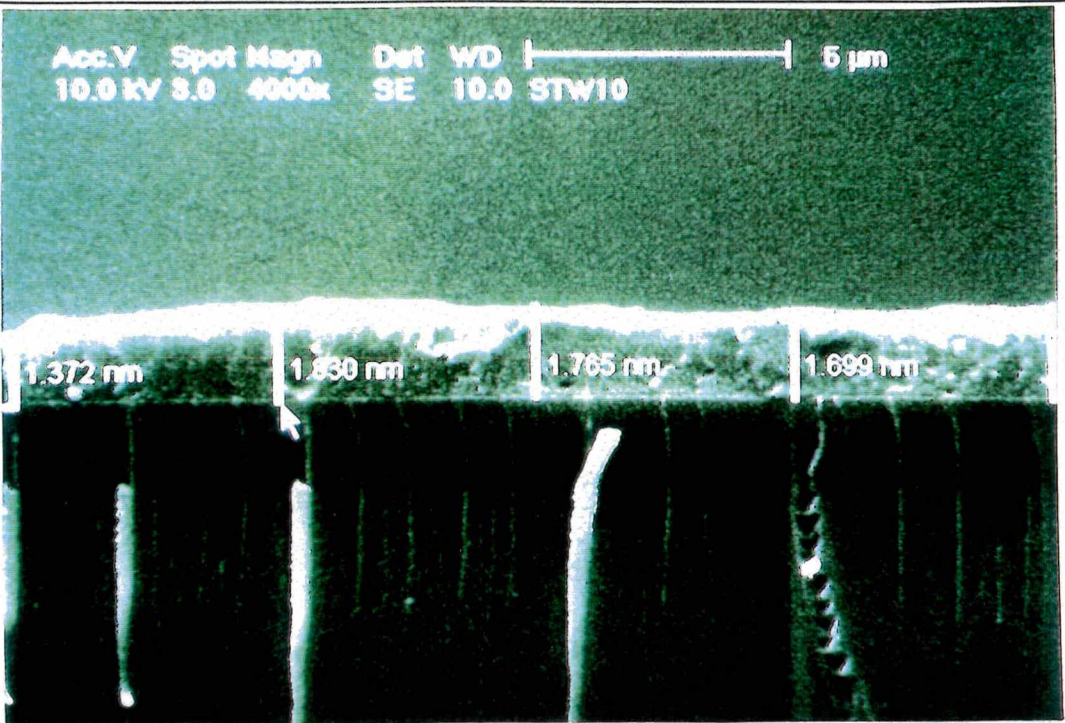


Figura 3.40 - Amostra STW10. Região próxima a uma das extremidades da lâmina de vidro . Ampliação: 4.000x. Espessura média 1.699,2 nm \pm 190,79 nm.

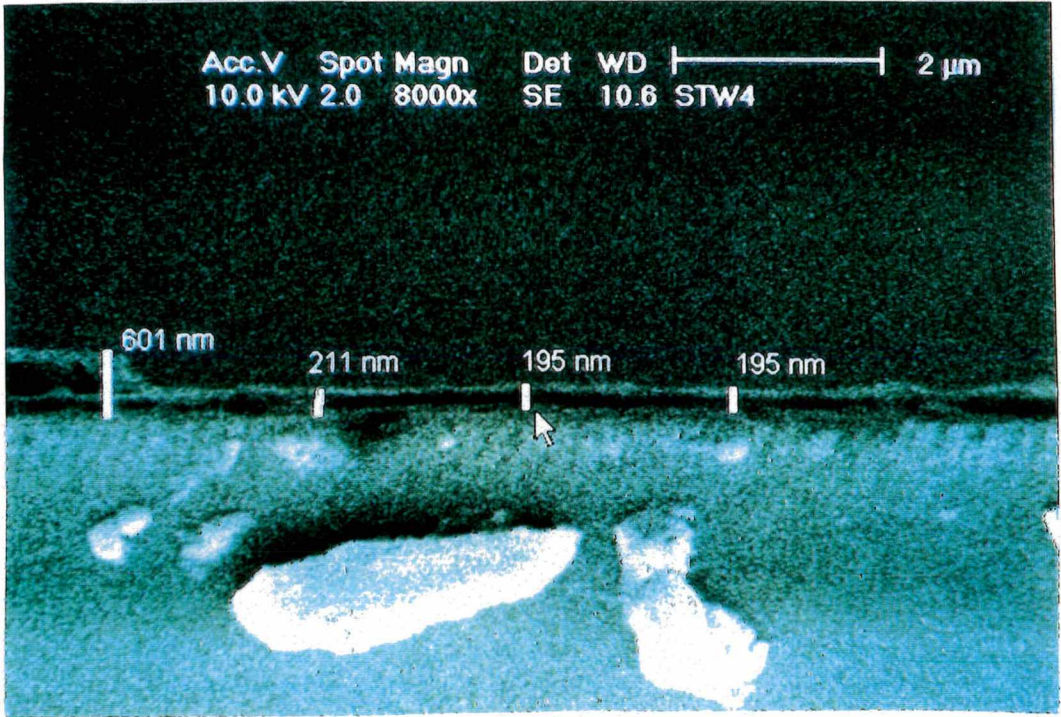


Figura 3.41 - Amostra STW4. Região central da amostra na qual houve a incidência do feixe de laser. Ampliação: 8.000x. Espessura média 331,4 nm \pm 186,86 nm.

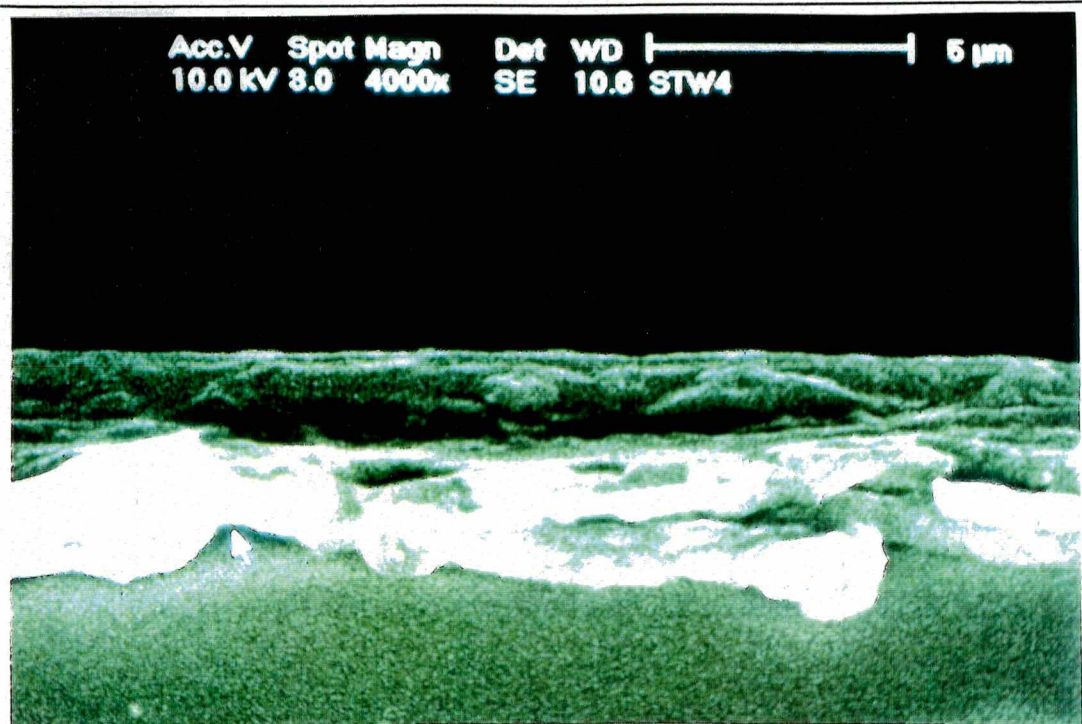


Figura 3.42 - Amostra STW4. A figura mostra uma vista parcial de topo da região que houve a incidência do feixe de laser. Ampliação: 4.000x. Espessura média $331,4 \text{ nm} \pm 186,86 \text{ nm}$.

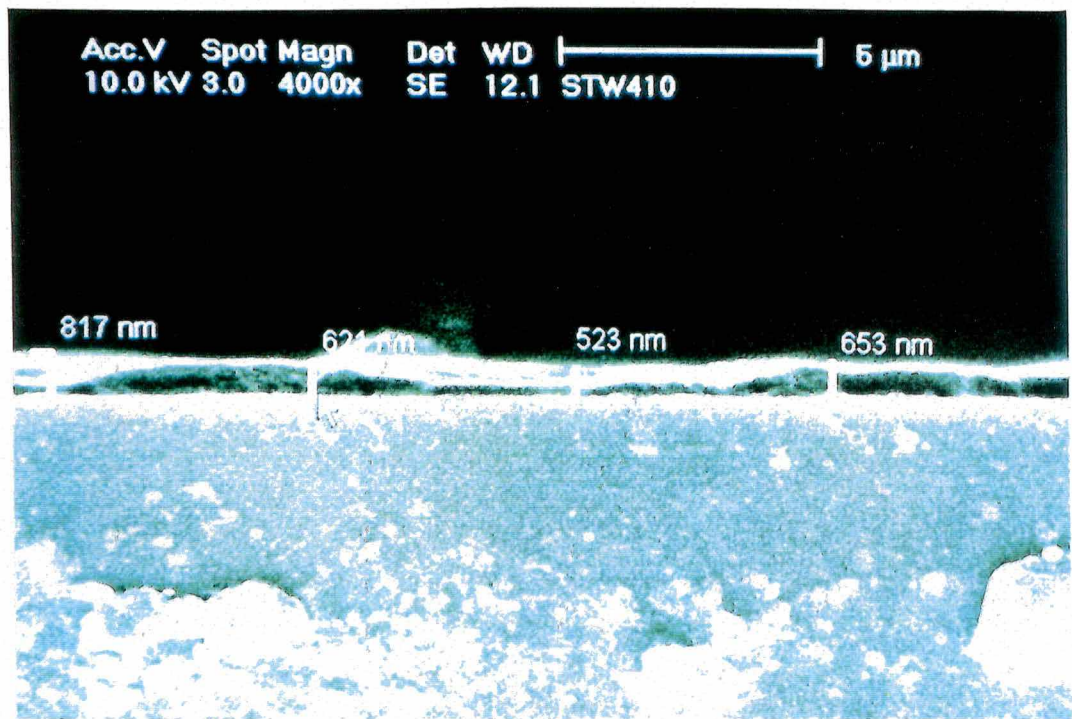


Figura 3.43 - Amostra STW4W10. Região central da amostra na qual houve a incidência do feixe de laser. Ampliação: 4.000x. Espessura média $666,6 \text{ nm} \pm 109,83 \text{ nm}$.

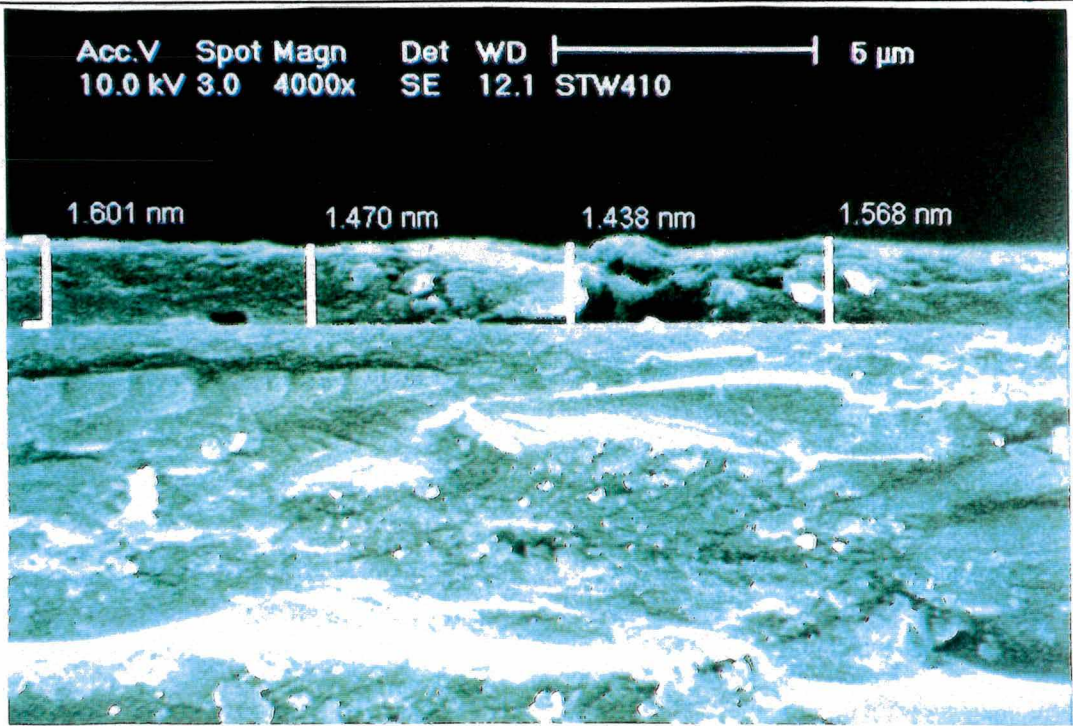


Figura 3.44 - Amostra STW4W10. Região próxima a uma das extremidades da lâmina de vidro . Ampliação: 4.000x. Espessura média 1.529 nm ± 70,69 nm.

A tabela 3.11 mostra dados das amostras de lâminas de vidros que foram recobertas com filmes finos sol-gel II, especificando as zonas as quais foram feitas as medidas da espessura. Para todas as amostras foram feitas cinco medidas espaçadas de 2, 5 ou 10 μm, conforme mostram as figuras e a tabela 3.11.

Amostras							
Zona	DTW4	DTW10	STW4	STW10	STW10	STW4W10	STW4W10
	Central	Central	Central	Central	Extrem.	Central	Extrem.
Distância entre cada ponto medido (µm)							
	10 µm	5 µm	2 µm	5 µm	5 µm	5 µm	5 µm
Evento	Espessura (nm)						
1	3.311	2.697	455	359	1.372	817	1.601
2	3.113	2.303	601	392	1.830	621	1.470
3	3.245	2.072	211	391	1.765	523	1.438
4	3.245	2.434	195	359	1.699	653	1.568
5	3.112	2.927	195	359	1.830	719	1.568
Média	3.205,2	2.486,6	331,4	372	1.699,2	666,6	1.529
D.P.	88,81	334,14	186,86	17,80	190,79	109,83	70,69
E.P.	39,72	149,43	83,56	7,96	85,32	49,12	31,61
N	5	5	5	5	5	5	5

D.P. - Desvio padrão;
E.P. - Erro Padrão;
N - Número de medidas.

Tabela 3.11 - Resultado das medidas da espessura dos filmes finos de sol-gel.

3.2.4 - Determinação da susceptibilidade não-linear de terceira ordem - $\chi^{(3)}$.

Para vidros dopados com semicondutores, a alta não-linearidade ótica é atribuída ao efeito do confinamento quântico dos estados eletrônicos ao contrário do que ocorre em vidros dopados com metais coloidais [73,74,78-84,88-90]. Para o uso prático destes materiais, a estabilidade das propriedades óticas não-lineares exposta a irradiação do laser é um dos fatores mais importantes tal como é o tempo-resposta [31,91,92]. Em vidros dopados com CdS_xSe_{1-x} , as quais têm tido muito estudo, o efeito de “fotoescurecimento” tem sido observado quando o mesmo é irradiado por laser de alta potência [41,75-77,83-

88]. As propriedades óticas não-lineares são bastante dependentes da história de irradiação[31,79-92].

Utilizando a técnica de medida da refletância da onda refletida por conjugação de fase para determinar o valor do componente $\chi^{(3)}$ tem-se a susceptibilidade não-linear de terceira ordem. Por esta técnica, denominada “mistura degenerada de quatro ondas”, o material não-linear é iluminado por 3 ondas, (I_B , I_B , e I_S) de acordo com o esquema da figura 3.45.

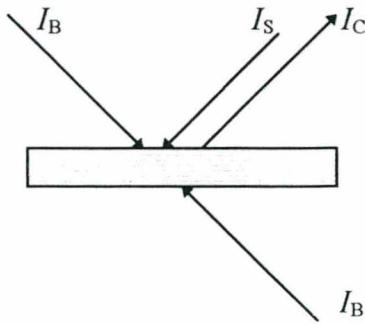


Figura 3.45 - Um arranjo experimental para mistura degenerada de quatro ondas usando um cristal (material não-linear). As ondas I_B e a sonda I_S são obtidas de um laser usando um feixe divisor e espelhos. A onda conjugada I_C é criada no cristal.

A interação destas ondas gera uma onda I_C conjugada da onda I_S . Pode-se definir a refletividade como $R = \frac{I_C}{I_S}$ para a onda incidente I_C e disto mostrar que [31]:

$$R^{\frac{1}{2}} = \frac{24\pi^3 l}{n^2 c_o \lambda} \cdot |\chi^3| \cdot I_B^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{T^{\frac{1}{2}} \cdot (1-T)}{\ln(1/T)} \quad \text{Equação 51}$$

Onde R é a refletividade da fase conjugada, I_C e I_S são as intensidades dos feixes do conjugado e da sonda ou bomba, respectivamente; l , n , T , λ e c_o são espessura, índice de refração, transmitância da amostra, comprimento de onda da luz e a velocidade da luz, respectivamente.

O valor de $\chi^{(3)}$ do PbS é obtido indiretamente por comparação a um material conhecido. Usando uma amostra de CS₂ como padrão, por este ter sua susceptibilidade não-linear bem conhecida [31,32,61] e uma amostra, como o PbS, que se deseja determinar a susceptibilidade não-linear de terceira ordem. A intensidade do feixe conjugado de ambos materiais são obtidos pelas equações 52 e 53, onde I_C é a intensidade do feixe conjugado, I_B é a intensidade do feixe bomba, I_S é a intensidade do feixe sonda.

$$I_{C_{PbS}} = I_B^2 \cdot I_S \cdot |\chi^3| \cdot \frac{l}{n^2} \quad \text{Equação 52}$$

e

$$I_{C_{CS_2}} = I_B^2 \cdot I_S \cdot |\chi_{CS_2}^3| \cdot \frac{l_{CS_2}}{n_{CS_2}^2} \quad \text{Equação 53}$$

Fazendo-se a divisão entre as equações 52 e 53, a susceptibilidade não-linear de terceira ordem pode ser calculado pela equação resultante abaixo:

$$|\chi^3| = |\chi_{CS_2}^3| \cdot \frac{n^2}{n_{CS_2}^2} \cdot \frac{l_{CS_2}}{l} \cdot q \quad \text{Equação 54}$$

Onde $\chi_{CS_2}^{(3)}$ e $n_{CS_2}^2$ são a susceptibilidade não-linear de terceira ordem ($\chi_{CS_2}^{(3)} = 2,9 \times 10^{-12}$ esu) [31,32,61] e índice de refração ($n_{CS_2}^2 = 1,628$) [31,32,61] do disulfeto de carbono (CS₂), respectivamente; n é o índice de refração da amostra, l é a espessura da amostra em estudo e l_{CS_2} é a espessura da amostra padrão, no caso disulfeto de carbono.

O valor q é definido pela equação 55 abaixo:

$$q = \sqrt{\left(\frac{R}{R_{CS_2}}\right)} \cdot \frac{\ln(1/T)}{(1-T) \cdot T^{1/2}} \quad \text{Equação 55}$$

Onde R e R_{CS_2} são as refletividades de fase conjugada das amostras e do CS_2 , respectivamente. O termo $\ln(1/T)/(1-T)T^{1/2}$ corrige a depressão do feixe da bomba, da sonda e da fase conjugada sendo que T (transmitância da amostra deve ser menor que 1, isto é, não deve ser usado o valor percentual) [31,32]. O valor de R e R_{CS_2} pode ser obtidos dos experimentos através da equação 56:

$$R = (F_B / F_C) \cdot \frac{E_C}{E_B} \quad \text{Equação 56}$$

Onde, F é o fator dos filtros de densidade neutra que foram utilizados nos feixes da bomba ou sonda e do feixe do conjugado. E_C e E_B são as energias do feixe do conjugado e da bomba ou sonda, respectivamente.

Foram feitas análises das amostras E0125W4, E0250W4, E0500W4, E1000W4, E1500W4, E0125W10, E0250W10, E0500W10, E1000W10, E1500W10, etanol e de uma amostra padrão CS_2 , para soluções líquidas; e as das amostras STW4, STW10, DTW10, em uma bancada de laser com fonte de laser Nd: YAG ($\lambda = 532$ nm) com frequência dobrada e modo fechado, conforme mostra a figura 3.46.

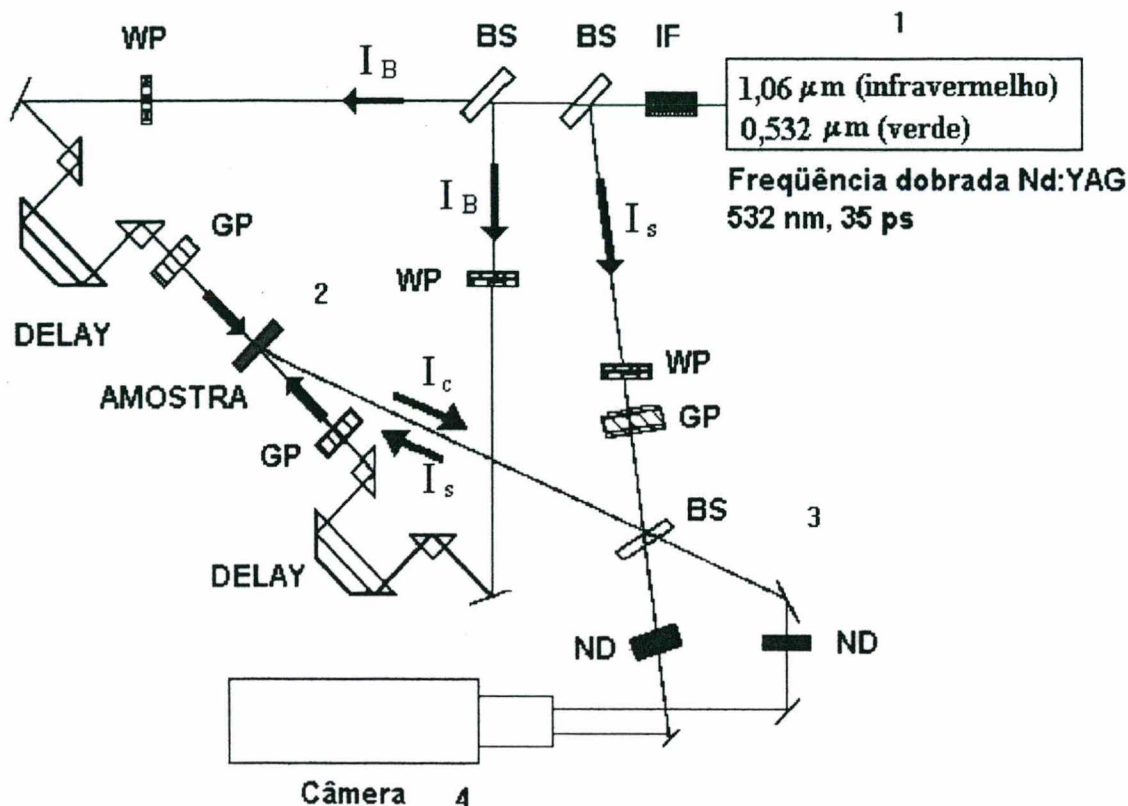


Figura 3.46 - Esquema da bancada de laser utilizado nos experimentos através do método de mistura degenerada de quatro ondas. IF:IR - Filtros de Interferência para bloquear o infravermelho; BS - Separador de feixes (Beam splitter); DELAY - Linha de retardo temporal; WP - Retardador de onda ($\lambda/4$) (waveplate); GP - Polarizador Glan; ND - Filtro de densidade neutra.

Do esquema da bancada de laser tem-se:

1. Filtro de interferência é usado para deixar passar somente a 2^a harmônica (532 nm) do Nd:YAG e bloquear o fundamental (1,06 μm);
2. Os conjuntos “*delay*” servem para compensar diferenças de caminho ótico dos 3 feixes, fazendo com que eles cheguem ao mesmo tempo na amostra;

3. Os filtros de densidade neutra - ND - servem para ajustar as intensidades de cada feixe, para serem convenientemente medidas pela câmera;
4. Os separadores de feixes - BS - são espelhos com reflexão parcial que dividem um feixe em dois ou mais feixes separados;
5. Os outros componentes servem para ajustar a polarização relativa dos feixes.

A figura 3.47 mostra a fonte do laser (representado pelo número 1 da figura 3.46)



Figura 3.47 - Fonte de laser.

A duração do pulso do feixe foi de 35 ps e a energia do feixe da bomba foi de $0,058 \text{ mJ/cm}^2$, respectivamente, com área circular do feixe de $0,07 \text{ cm}^2$ na posição da amostra. A figura 3.48 mostra o controlador do pulso do feixe.



Figura 3.48 - Controlador do pulso.

Todos os feixes foram polarizados verticalmente. O feixe da sonda sobre as amostras teve um ângulo incidente de 20° com o respectivo feixe de bomba de direção oposta ao do feixe de bomba principal (representado pelo número 2 da figura 3.46), figura 3.49.

O feixe de luz conjugado é direcionado, junto com o feixe sonda a câmera Hamamatsu Photonics modelo M1953 e digitalizados por um computador (representado pelo número 4 da figura 3.46), conforme mostra a figura 3.50 e 3.51.

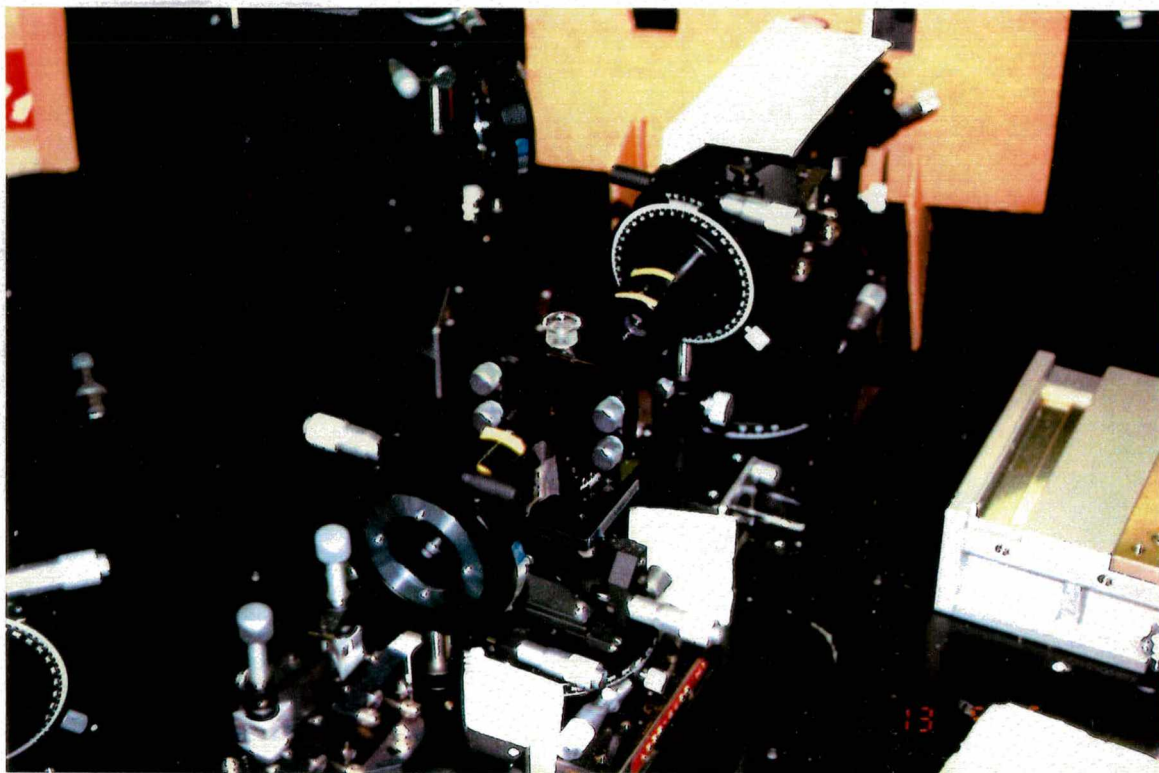


Figura 3.49 - Posição das amostras.

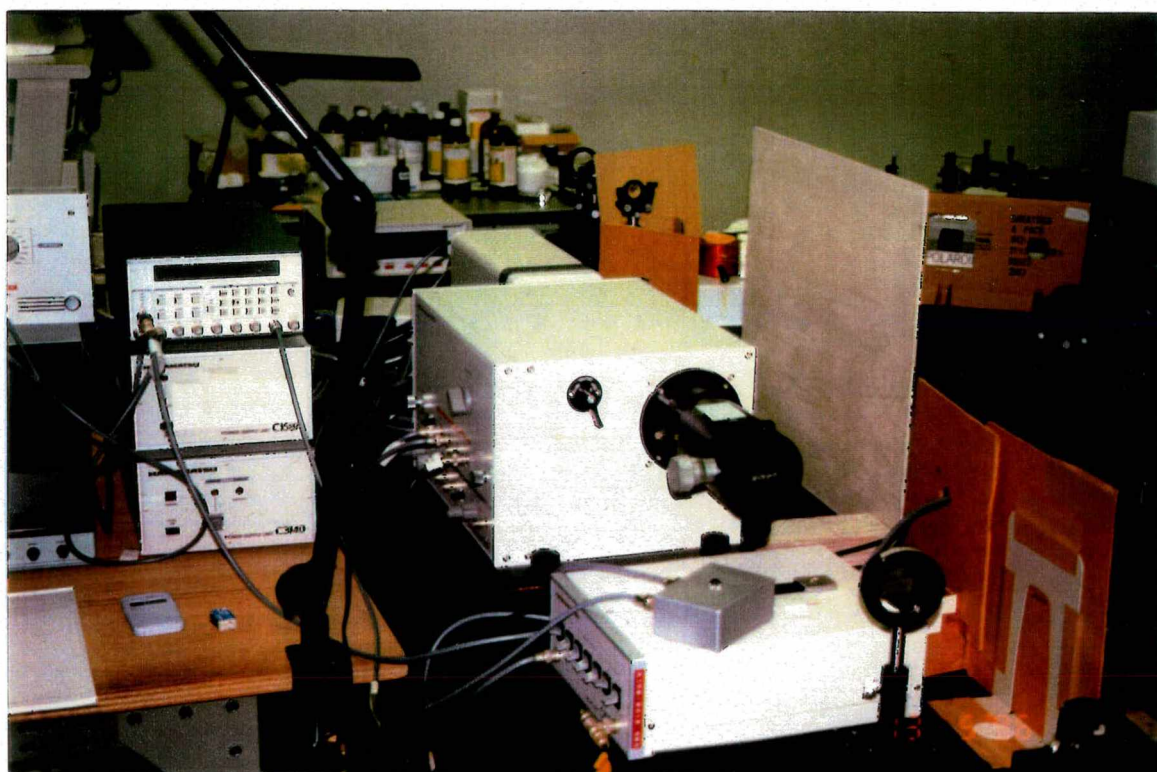


Figura 3.50 - Câmera Hamamatsu Photonics modelo M1953.

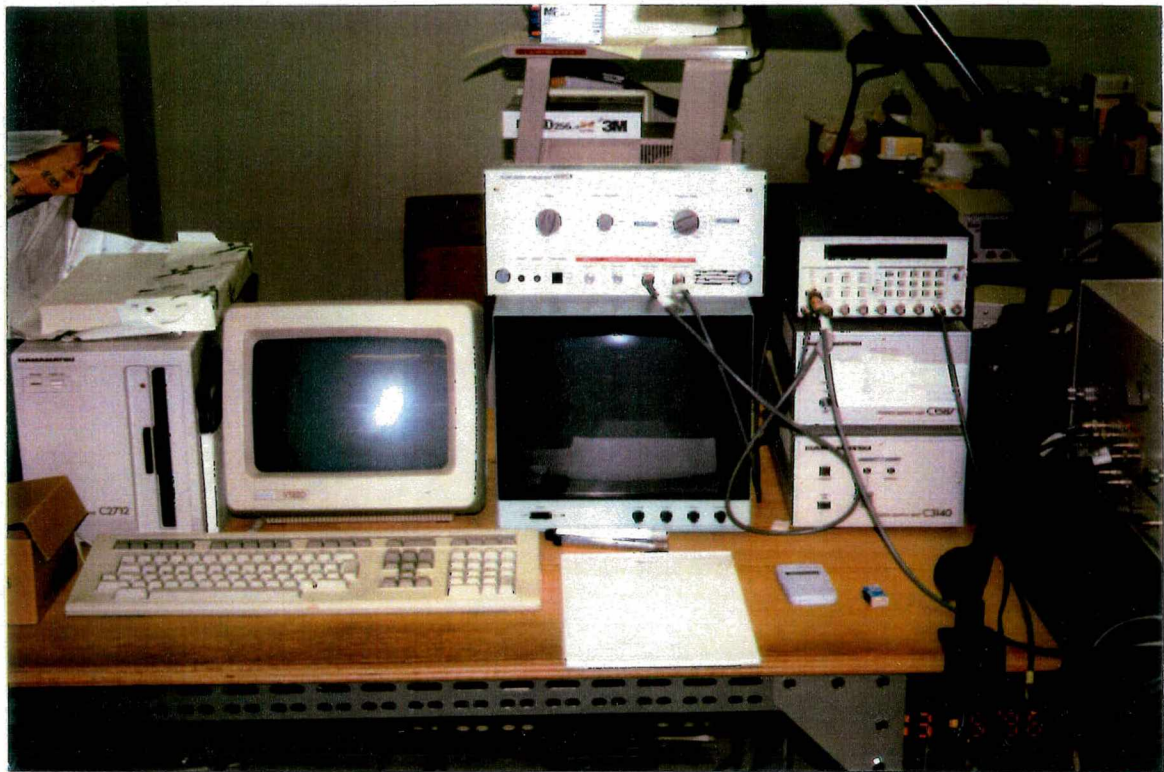


Figura 3.51 - Digitalizadores de imagens e de dados.



Figura 3.52 - Bancada de experimentos.

Precedente aos experimentos do método de mistura degenerada de quatro ondas, foi feito uma calibração dos canais de pixel da câmera CCD Hamamatsu Photonics.

As amostras de soluções líquidas foram inseridas dentro de uma cubeta, de espessura 1 mm, conforme mostra a figura 3.49, utilizando-se uma seringa. Para uma mesma amostra, entre uma medida e outra, foi feita uma nova inserção de solução para evitar o efeito de aquecimento da cubeta e das amostras. Por isto, o número de medidas para as amostras de filme sol-gel em lâmina de vidro foi menor.

Os sinais da fase conjugada e sonda foram registradas para as amostras E0125W4, E0250W4, E0500W4, E1000W4, E1500W4, E0125W10, E0250W10, E0500W10; para amostra padrão CS₂; etanol, e para as amostras STW4, STW10, DTW10.

Não foi observado nenhum sinal para as amostras com solução sol-gel I e para as amostras E1000W10, E1500W10 (com solução sol II).

A figura 3.53 mostra o pulso da fase conjugada para a amostra padrão CS₂ (solução líquida).

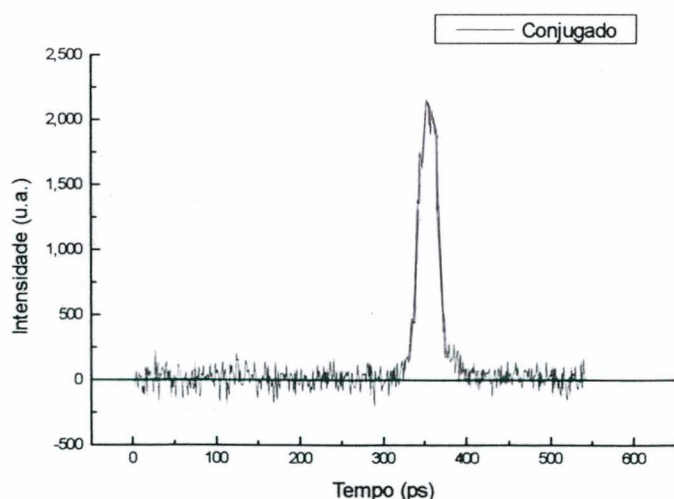


Figura 3.53 - Pulso da fase conjugada de uma amostra padrão CS₂.

A figura 3.54 mostra o pulso da fase sonda e a figura 3.55 a medida dos pulsos do conjugado e sonda, respectivamente, que foram lidos da câmera Hamamatsu Photonics. Os dados que geraram as curvas das figuras, mencionadas acima, foram extraídas da medida de número 3 da tabela 3.13.

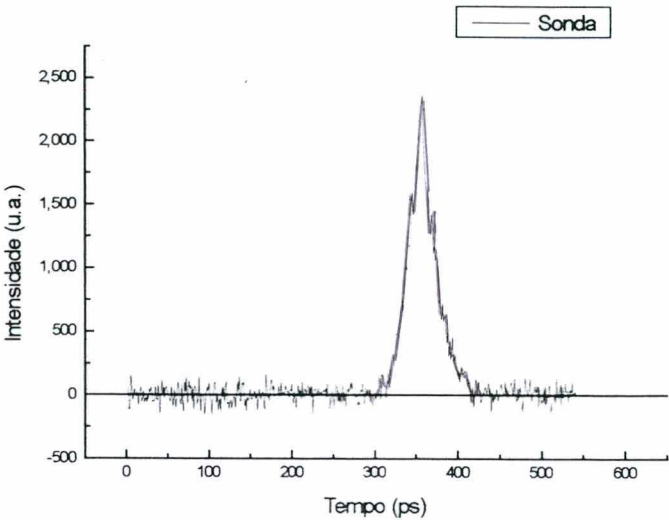


Figura 3.54 - Pulso da fase sonda de uma amostra padrão CS₂.

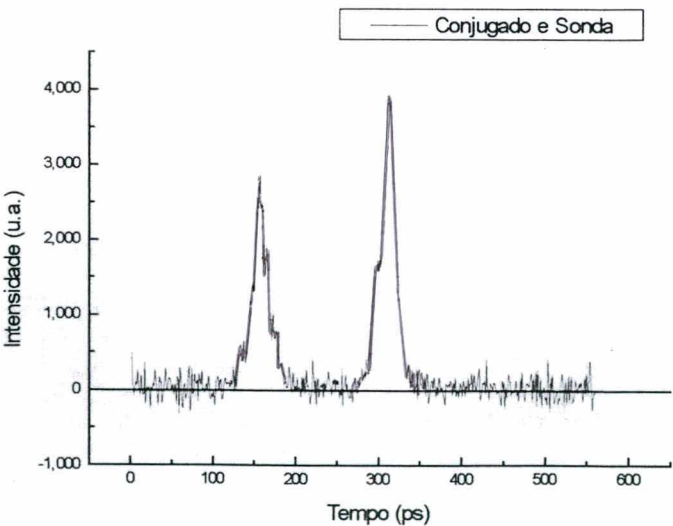


Figura 3.55 - Medida simultânea dos pulsos da fase conjugada (esquerda) e da sonda (direita) de uma amostra padrão CS₂.

De posse dos gráficos 3.53 e 3.54, a energia dos feixes do conjugado e da sonda podem ser obtidos pela integração das curvas geradas.

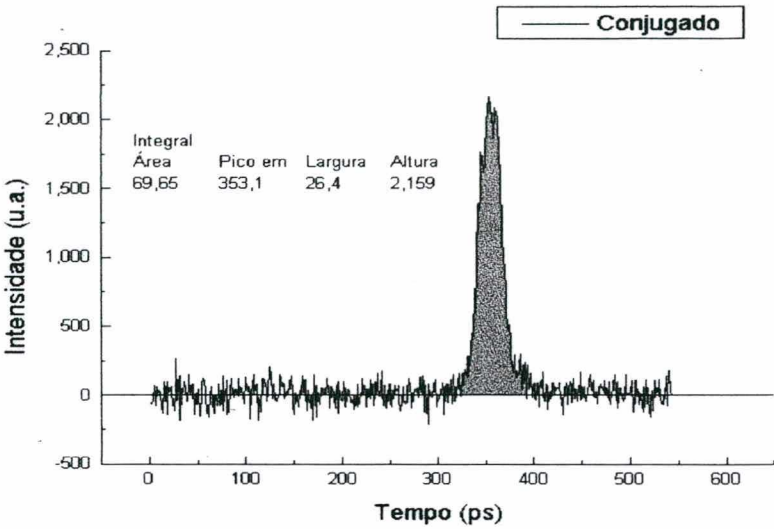


Figura 3.56 - Medida da energia pelo método de integração do pulso do conjugado da amostra padrão CS₂. Valor medido - $E_C = 69,65$ u.a.

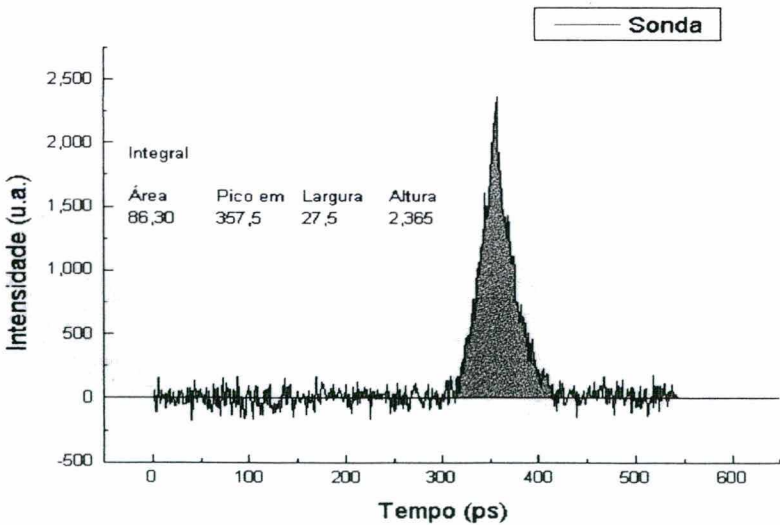


Figura 3.57 - Medida da energia pelo método de integração do pulso da sonda da amostra padrão CS₂. Valor medido - $E_S = 86,30$ u.a.

Para o feixe sonda foi usado os filtros de densidade neutra, 1S, 1B, 1D, 25B, e 50C, cujos fatores podem ser vistas na tabela 3.12 abaixo.

ND filtro	Transmitância		ND filtro	Transmitância
1A	0,005		25	0,268
1B	0,0087		25B	0,26
1C	0,007			
1D	0,007		50A	0,51
1S	0,0045		50B	0,5
			50C	0,52
10A	0,097		50D	0,51
10B	0,1		50E	0,51
10D	0,1			
10E	0,101		70	0,73
10P	0,101		70B	0,715
10S	0.1			

Tabela 3.12 - Filtros de densidade neutra utilizados.

Assim, $F_s = 0,0045.0,0087.0,007.0,26.0,52 = 3,705.10^{-8}$. Os filtros de densidade neutra para os feixes sonda foram sempre as mesmas em todas medições e amostras. Então, pode ser usado os mesmos valores de F_s em todos os cálculos. O valor de F_c (fator dos filtros utilizado para atenuação do feixe do conjugado) pode ser calculado do mesmo modo que o fator de filtro para o feixe sonda (F_s), Assim, tem-se:

$$F_c = 0,007.0,1.0,101 = 7,07.10^{-5} \text{ - (1C, 10B, e 10E).}$$

De posse dos dados acima e da equação 56, pode-se calcular a refletividade da amostra padrão CS₂.

$$R = \left(F_s / F_c \right) \cdot \frac{E_c}{E_s} \tag{Equação 56}$$

$$R_{CS_2} = \left(3,705 \cdot 10^{-8} / 7,07 \cdot 10^{-5} \right) \cdot \frac{69,65}{86,30} = 4,22 \cdot 10^{-4}$$

Uma técnica mais simples para determinar a refletividade das amostras, sem precisar levantar um número expressivo de gráficos, é mostrado na figura 3.58, onde, através de uma medida indireta, obtém-se a metade da altura da intensidade do feixe e a duração do pulso para aquele valor de intensidade. O valor medido de 1,079 u.a. é a metade do valor de pico máximo e o valor da duração do pulso para este intervalo foi de 26,4 ps. Esta técnica foi utilizada em virtude do computador, acoplado a câmera Hamamatsu Photonics, dispunha de um programa para este tipo de análise.

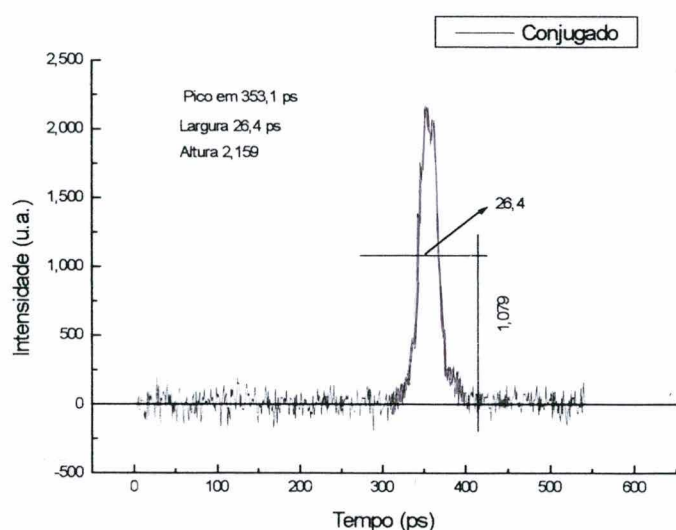


Figura 3.58 - Pulso da fase conjugada da amostra padrão CS₂. Medida indireta da energia do feixe.

A tabela 3.13 mostra filtros de densidade neutra que atenuaram o feixe conjugado; as medidas de intensidade (metade do pico máximo) do feixe conjugado e do feixe sonda, duração do pulso para o intervalo considerado, cujos valores foram obtidos do mesmo modo que do gráfico da figura 3.58 e valores calculados para obtenção da refletividade. A tabela 3.14 mostra as medidas da energia do feixe bomba feitas na bancada de laser e os filtros utilizados.

Tabela de dados da câmera Hamamatsu Photonics							
Amostra	Filtros	ND: IC, 10B, 10E	Obtidos		Calculados		
CS ₂	Medida	Feixe	Intensidade (u.a.)	Duração do Pulso (ps)	Energia (u.a.)	$\frac{E_c}{E_s}$	R
	1	CONJUGADO	1,0945	28,5	31,19	0,555	2,91.10 ⁻⁴
		SONDA	1,4513	38,7	56,16		
	2	CONJUGADO	1,1939	26,1	31,16	0,64	3,53.10 ⁻⁴
		SONDA	1,2986	37,5	48,69		
	3	CONJUGADO	1,079	26,4	28,48	0,876	4,59.10 ⁻⁴
		SONDA	1,182	27,5	32,52		
	F _c = 7,07.10 ⁻⁵		F _s = 3,705.10 ⁻⁸		Média		3,62.10 ⁻⁴
	$R = (F_s / F_c) \cdot \frac{E_c}{E_s}$						

Tabela 3.13 - Filtros de densidade neutra que atenuaram o feixe conjugado; medidas de intensidade do feixe conjugado e do feixe sonda e valores calculados para a amostra padrão CS₂.

Medida	Filtros	Energia do feixe bomba (mJcm ⁻²)
1		0,058
2		0,058
MÉDIA	ND: 1S, 1B, 1D, 25B, 50C	0,058

Tabela 3.14 - Energia do feixe bomba.

Conforme mostra a medida de número 3 da amostra padrão CS₂, o valor calculado da refletividade variou pouco entre o método de integração da curva intensidade x tempo, figura 3.56 e 3.57, em relação ao método indireto, cujo resultado é mostrado na tabela 3.13.

De forma análoga ao cálculo realizado para a determinação da refletividade da amostra padrão, pelo método indireto, foi feito para as demais amostras. A figura 3.59 mostra o pulso da fase conjugada e da sonda da amostra E0125W4 e a figura 3.60 mostra

a medida dos pulsos do conjugado e sonda para a amostra E0125W4 em relação a medida de número 5, conforme a tabela 3.15.

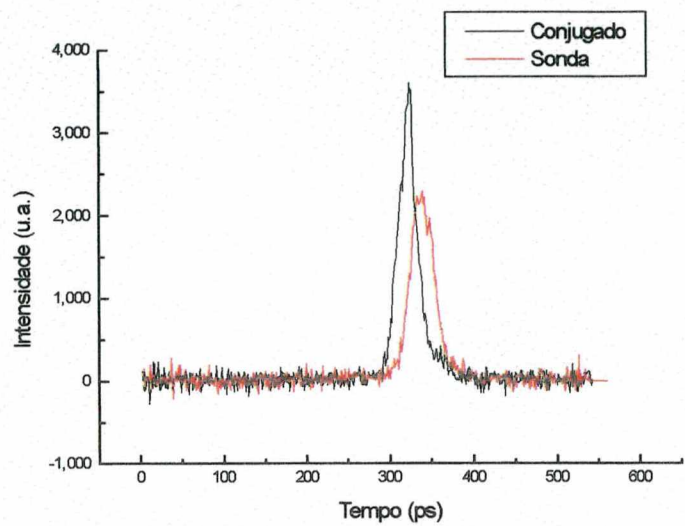


Figura 3.59 - Pulso da fase conjugada e sonda da amostra E0125W4.

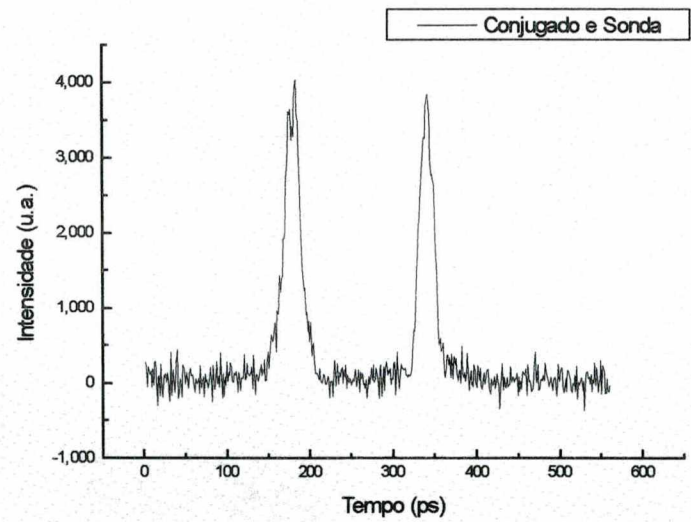


Figura 3.60 - Medida simultânea dos pulsos da fase conjugada (esquerda) e da sonda (direita) da amostra E0125W4.

Tabela de dados da câmera Hamamatsu Photonics							
			Obtidos		Calculados		
Amostra	Medida	Feixe	Intensidade (u.a.)	Duração do Pulso (ps)	Energia (u.a.)	$\frac{E_c}{E_s}$	R
E0125W4	4	CONJUGADO	0,95134	32,9	31,299	1,133	$4,197.10^{-7}$
		SONDA	0,89999	30,7	27,629		
	5	CONJUGADO	1,79800	24,1	43,331	1,108	$4,107.10^{-7}$
		SONDA	1,14650	34,1	39,095		
	ND: 10B		$F_c = 0,1$	Média			$4,152.10^{-7}$
E0250W4	6	CONJUGADO	1,74260	34,1	59,422	1,730	$2,464.10^{-6}$
		SONDA	1,04420	32,9	34,354		
	7	CONJUGADO	1,13290	31,8	36,026	1,216	$1,732.10^{-6}$
		SONDA	0,83915	35,3	29,622		
	ND: 10B, 50D, 50E		$F_c = 2,60.10^{-2}$	Média			$2,098.10^{-6}$
E0500W4	8	CONJUGADO	0,58206	31,8	18,509	0,755	$1,076.10^{-6}$
		SONDA	0,76840	31,9	24,512		
	9	CONJUGADO	0,63769	27,2	17,345	0,547	$7,796.10^{-7}$
		SONDA	0,84514	37,5	31,692		
	ND: 10B, 50D, 50E		$F_c = 2,60.10^{-2}$	Média			$9,277.10^{-7}$
E1000W4	10	CONJUGADO	0,51744	32,8	16,972	0,531	$7,483.10^{-6}$
		SONDA	0,82871	38,6	31,988		
	11	CONJUGADO	1,29340	35,2	45,527	1,226	$1,730.10^{-5}$
		SONDA	0,96170	38,6	37,121		
	ND:10B, 50D, 50E, 10E		$F_c = 2,627.10^{-3}$	Média			$1,239.10^{-5}$
E1500W4	12	CONJUGADO	1,08950	30,7	33,447	1,640	$6,018.10^{-6}$
		SONDA	0,61973	32,9	20,389		
	13	CONJUGADO	1,19460	33,0	39,421	1,334	$4,895.10^{-6}$
		SONDA	0,83936	35,2	29,545		
	ND: 10B, , 10E		$F_c = 1,01.10^{-2}$	Média			$5,465.10^{-6}$
	$R = (F_s / F_c) \cdot \frac{E_c}{E_s}$						

Tabela 3.15 - Filtros de densidade neutra que atenuaram o feixe conjugado; medidas de intensidade do feixe conjugado e do feixe sonda e valores calculados para as amostras de PbS em etanol que foram sintetizadas com $W = 4$.

A figura 3.61 mostra o pulso da fase conjugada e sonda da amostra E0125W10 e a figura 3.62 mostra a medida dos pulsos do conjugado e sonda para a amostra E0125W10 em relação a medida de número 15, conforme a tabela 3.16.

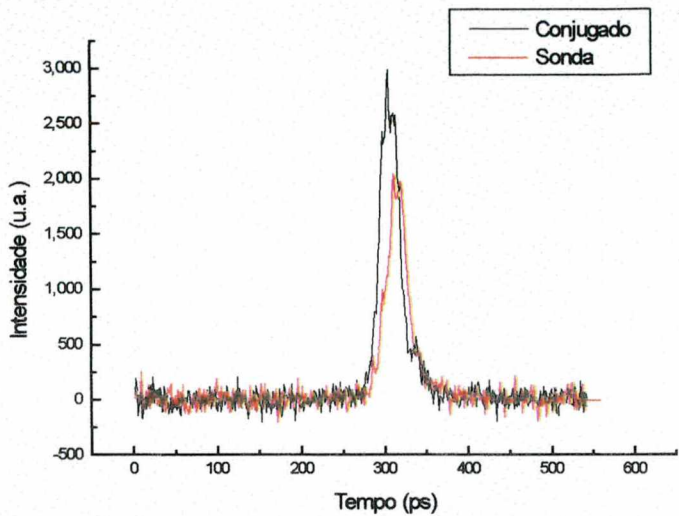


Figura 3.61 - Pulso da fase conjugada e sonda da amostra E0125W10.

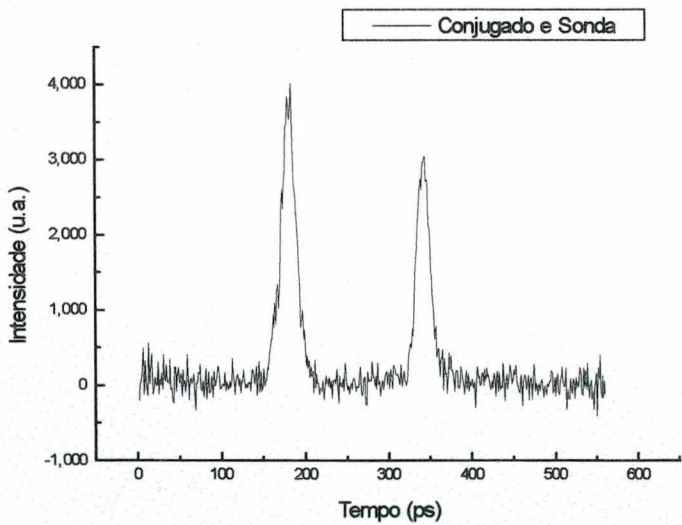


Figura 3.62 - Medida simultânea dos pulsos da fase conjugada (esquerda) e da sonda (direita) da amostra E0125W10.

Tabela de dados da câmera Hamamatsu Photonics							
			Obtidos		Calculados		
Amostra	Medida	Feixe	Intensidade (u.a.)	Duração do Pulso (ps)	Energia (u.a.)	$\frac{E_c}{E_s}$	R
E0125W10	14	CONJUGADO	0,90306	29,5	26,640	1,479	$1,064.10^{-5}$
		SONDA	0,63420	28,4	18,011		
	15	CONJUGADO	1,4940	25,3	37,798	1,396	$1,004.10^{-5}$
		SONDA	1,0255	26,4	27,073		
	ND: 10B, 10E, 50D		$F_c = 5,151^{-3}$		Média		$1,034.10^{-5}$
E0250W10	16	CONJUGADO	1,02300	30,1	30,792	1,022	$3,750.10^{-6}$
		SONDA	0,80328	37,5	30,123		
	17	CONJUGADO	0,84699	31,8	26,934	1,239	$4,545.10^{-6}$
		SONDA	0,61766	35,2	21,741		
	ND: 10B, 50D, 50E		$F_c = 1,01.10^{-2}$		Média		$4,147.10^{-6}$
E0500W10	18	CONJUGADO	0,53747	26,2	14,081	0,770	$2,851.10^{-7}$
		SONDA	0,45974	39,8	18,297		
	19	CONJUGADO	0,73828	30,7	22,665	0,914	$3,385.10^{-7}$
		SONDA	0,75171	33,0	24,806		
	ND: 10B		$F_c = 0,10$		Média		$3,118.10^{-7}$
ETANOL	20	CONJUGADO	1,38740	29,5	40,928	1,783	$1,295.10^{-6}$
		SONDA	0,77049	29,8	22,960		
	21	CONJUGADO	1,34480	34,1	45,857	2,034	$1,478.10^{-6}$
		SONDA	0,64046	35,2	22,544		
	ND:10B, 50D		$F_c = 0,051$		Média		$1,386.10^{-6}$
	$R = \left(F_s / F_c \right) \cdot \frac{E_c}{E_s}$						

Tabela 3.16 - Filtros de densidade neutra que atenuaram o feixe conjugado; medidas de intensidade do feixe conjugado e do feixe sonda e valores calculados para as amostras de PbS em etanol que foram sintetizadas com $W = 10$ e da amostra etanol.

A figura 3.63 mostra o pulso da fase conjugada e da sonda da amostra STW10 e a figura 3.64 mostra a medida dos pulsos do conjugado e sonda para a amostra STW10 em relação a medida de número 24, conforme a tabela 3.17.

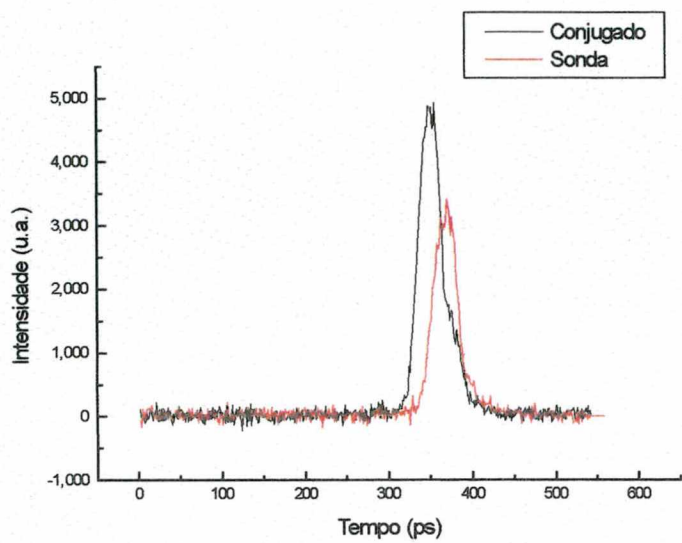


Figura 3.63 - Pulso da fase conjugada e sonda da amostra STW10.

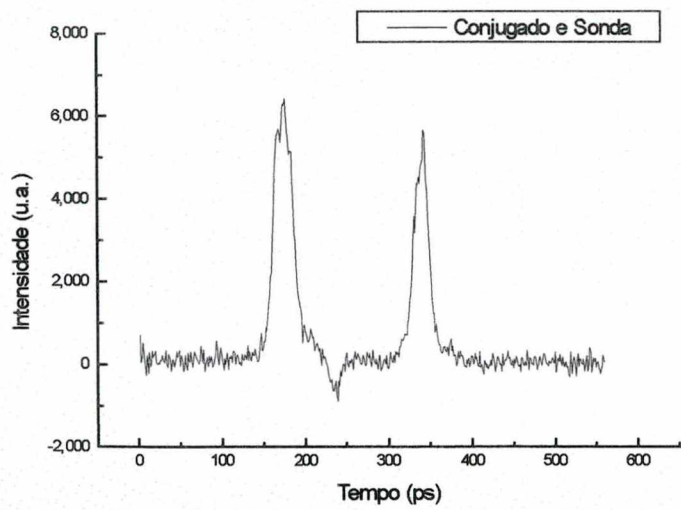


Figura 3.64 - Medida simultânea dos pulsos da fase conjugada (esquerda) e da sonda (direita) da amostra STW10.

Tabela de dados da câmera Hamamatsu Photonics							
			Obtidos		Calculados		
Amostra	Medida	Feixe	Intensidade (u.a.)	Duração do Pulso (ps)	Energia (u.a.)	$\frac{E_c}{E_s}$	R
STW10	24	CONJUGADO	2,4560	30,8	75,644	1,348	$1,921 \cdot 10^{-7}$
		SONDA	1,7000	33,0	56,100		
	25	CONJUGADO	1,8043	30,7	55,392	1,082	$1,541 \cdot 10^{-7}$
		SONDA	1,4063	36,4	51,189		
	ND: 50D, 50E		$F_c = 0,2601$	Média			$1,731 \cdot 10^{-7}$
STW4	26	CONJUGADO	0,6569	37,5	24,634	0,526	$3,822 \cdot 10^{-8}$
		SONDA	1,2864	36,4	46,825		
	ND: 50D		$F_c = 0,51$	Média			$3,822 \cdot 10^{-8}$
DTW10	27	CONJUGADO	0,9541	30,7	29,292	0,821	$5,963 \cdot 10^{-8}$
		SONDA	1,0110	35,3	35,688		
	ND: 50D		$F_c = 0,51$	Média			$5,963 \cdot 10^{-8}$
	$R = \left(F_s / F_C \right) \cdot \frac{E_c}{E_s}$						

Tabela 3.17 - Filtros de densidade neutra que atenuaram o feixe conjugado; medidas de intensidade do feixe conjugado e do feixe sonda e valores calculados para as amostras de nanopartículas de PbS sol-gel.

Determinada a refletividade da onda refletida por conjugação de fase de todas as amostras utilizadas, inclusive da amostra padrão CS₂, o valor q é determinado pela equação 55 abaixo:

$$q = \sqrt{\left(\frac{R}{R_{CS_2}}\right)} \cdot \frac{\ln(1 / T)}{(1 - T) \cdot T^{1/2}}$$

Equação 55

Nesta equação, T é a transmitância das amostras dopadas com PbS ao comprimento de onda de 532 nm (determinadas pelo espectro de transmitância), visto que o sistema de bancada de laser operou com luz com este comprimento de onda. A tabela 3.18 mostra o valor de q calculado pela equação 55.

Amostras	Refletividade Média	T (532 nm)	$\frac{R_a}{R_{CS_2}}$	$\frac{\ln(1/T)}{(1-T) \cdot T^{1/2}}$	q
CS ₂	$3,60 \cdot 10^{-4}$				
E0125W4	$4,152 \cdot 10^{-7}$	80,39%	$1,15 \cdot 10^{-3}$	1,2415	0,04216
E0250W4	$2,098 \cdot 10^{-6}$	64,64%	$5,83 \cdot 10^{-3}$	1,5348	0,11717
E0500W4	$9,278 \cdot 10^{-7}$	42,84%	$2,58 \cdot 10^{-3}$	2,2658	0,11503
E1000W4	$1,239 \cdot 10^{-5}$	19,50%	$2,78 \cdot 10^{-2}$	4,5987	0,76646
E1500W4	$5,457 \cdot 10^{-6}$	8,72%	$1,52 \cdot 10^{-2}$	9,0506	1,11425
E0125W10	$1,034 \cdot 10^{-5}$	22,56%	$2,78 \cdot 10^{-2}$	4,0482	0,67469
E0250W10	$4,148 \cdot 10^{-6}$	4,90%	$1,15 \cdot 10^{-2}$	14,3266	1,53775
E0500W10	$3,118 \cdot 10^{-7}$	0,21%	$8,66 \cdot 10^{-4}$	134,8323	3,96808
ETANOL	$1,387 \cdot 10^{-6}$	99,99%	$3,85 \cdot 10^{-3}$	1,0001	0,06207
STW10	$1,731 \cdot 10^{-7}$	56,40%	$4,81 \cdot 10^{-4}$	1,7490	0,03835
STW4	$3,822 \cdot 10^{-8}$	78,40%	$1,06 \cdot 10^{-4}$	1,2724	0,01311
DTW10	$5,963 \cdot 10^{-8}$	70,70%	$1,66 \cdot 10^{-4}$	1,4074	0,01811

Tabela 3.18 - Medidas da refletividade, transmitância e valor calculado de q .

Para a determinação da susceptibilidade não-linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$ das amostras de nanopartículas de PbS em solução etanólica, utilizando a equação 50, foi considerado o efeito da refletividade do etanol, por isto, fez-se a diferença entre o valor calculado de q das amostras e o valor de q do etanol.

$$|\chi^3| = \left| \chi_{CS_2}^3 \right| \cdot \frac{n^2}{n_{CS_2}^2} \cdot \frac{l_{CS_2}}{l} \cdot q \tag{Equação 54}$$

Os valores de $\chi^{(3)}$, q , e suas incertezas estão tabelados na seção 3.2.4.1 seguinte.

3.2.4.1 - Determinação de incertezas.

Quando é feito um conjunto de medidas, e supondo que as imprecisões das medidas possam ser expressas com a mesma probabilidade para se determinar algum resultado, o resultado y é uma função das variáveis independentes $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, ou seja:

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots x_n)$$

Equação 57

Designando por Δy a imprecisão no resultado, e $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \dots \Delta_n$ as imprecisões das variáveis independentes respectivamente, tem-se:

$$\Delta y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial x_1} \cdot \Delta_1\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2} \cdot \Delta_2\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_3} \cdot \Delta_3\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial x_n} \cdot \Delta_n\right)^2}$$

Equação 58

Rigorosamente a equação só é válida se $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \dots \Delta_n$ são os desvios padrões dos resultados das medidas de $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$. Contudo, na prática se utiliza esta expressão mesmo que $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \dots \Delta_n$ são incertezas.

As refletividades e transmitâncias das amostras apresentaram desvios padrões que serão levadas em consideração no cálculo de $\chi^{(3)}$. A tabela 3.19 mostra estes valores.

Amostras	Refletividade Média	D.P. (Δ_p, Δ_a)	Transmitância	D.P. Δ_T
CS ₂	3,60.10 ⁻⁴	9,00.10 ⁻⁵		
E0125W4	4,152.10 ⁻⁷	4,50.10 ⁻⁹	80,39%	0,26%
E0250W4	2,098.10 ⁻⁶	3,66.10 ⁻⁷	64,64%	0,23%
E0500W4	9,278.10 ⁻⁷	1,48.10 ⁻⁷	42,84%	0,26%
E1000W4	1,239.10 ⁻⁵	4,908.10 ⁻⁶	19,50%	0,16%
E1500W4	5,457.10 ⁻⁶	5,61.10 ⁻⁷	8,72%	0,39%
E0125W10	1,034.10 ⁻⁵	3,00.10 ⁻⁷	22,56%	0,11%
E0250W10	4,148.10 ⁻⁶	3,97.10 ⁻⁷	4,90%	0,08%
E0500W10	3,118.10 ⁻⁷	2,67.10 ⁻⁸	0,21%	0,10%
ETANOL	1,387.10 ⁻⁶	9,15.10 ⁻⁸	99,99%	
STW10	1,731.10 ⁻⁷	1,90.10 ⁻⁸	56,40%	0,86%
STW4	3,822.10 ⁻⁸	0	78,40%	0,22%
DTW10	5,963.10 ⁻⁸	0	70,70%	0,75%

Tabela 3.19 - Medidas da refletividade e transmitância das amostras. Δ_p é o desvio padrão da refletividade do CS₂ e Δ_a é o desvio padrão da refletividade das demais amostras.

Aplicando a teoria da propagação de incertezas à equação 55 e usando a amostra E0250W4, como exemplo, tem-se:

$$\frac{\partial q}{\partial R_a} = \frac{1}{\sqrt{R_p}} \cdot \frac{\ln(1/T)}{(1-T) \cdot \sqrt{T}} \cdot \frac{1}{2 \cdot \sqrt{R_a}} \qquad \frac{\partial q}{\partial R_a} = 27.923,82$$

$$\frac{\partial q}{\partial R_p} = \sqrt{R_a} \cdot \frac{\ln(1/T)}{(1-T) \cdot \sqrt{T}} \cdot \frac{1}{2 \cdot R_p \cdot \sqrt{R_p}} \qquad \frac{\partial q}{\partial R_p} = -2,109 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{\partial q}{\partial T} = \frac{\sqrt{R_a}}{\sqrt{R_p}} \cdot \left[-\frac{\frac{1}{T}}{(1-T) \cdot \sqrt{T}} - \frac{\ln(1/T) \cdot \left(-\sqrt{T} + \frac{(1-T)}{2 \cdot \sqrt{T}} \right)}{\left((1-T) \cdot \sqrt{T} \right)^2} \right] \qquad \frac{\partial q}{\partial T} = -0,3247$$

Desta forma, a incerteza de q é determinada por:

$$\Delta q = \sqrt{\left(\frac{\partial q}{\partial R_a} \cdot \Delta_a \right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial R_p} \cdot \Delta_p \right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial T} \cdot \Delta_T \right)^2} = 0,0102473$$

O mesmo procedimento foi feito para todas as amostras que apresentaram sinais da fase conjugada e sonda no ensaio DFWM. A tabela 3.20 mostra a incerteza de q destas amostras.

AMOSTRAS	$\frac{\partial q}{\partial T}$	$\frac{\partial q}{\partial R_a}$	$\frac{\partial q}{\partial R_p}$	INCERTEZA Δq
E0125W4	-0,21405	50.772,2	-7,589.10 ⁻⁶	0,0006015
E0250W4	-0,32479	27.923,8	-2,109.10 ⁻⁵	0,0102473
E0500W4	-0,18249	61.989,2	-2,070.10 ⁻⁵	0,0091990
E1000W4	-0,43909	38.322,9	-1,380.10 ⁻⁴	0,1881093
E1500W4	1,151157	102.103	-2,006.10 ⁻⁴	0,0575062
E0125W10	-0,51318	33.734,6	-1,214.10 ⁻⁴	0,0101361
E0250W10	5,285709	18.5383	-2,768.10 ⁻⁴	0,0738108

E0500W10	638,3239	6.363.188	-7,143.10 ⁻⁴	0,6605471
ETANOL	-620,658	22.382,2	-1,117.10 ⁻⁵	0,0020479
STW10	-0,08474	110.783	-6,904.10 ⁻⁶	0,0022274
STW4	-0,06036	171.509	-2,360.10 ⁻⁶	0,0001327
DTW10	-0,06108	151.878	-3,260.10 ⁻⁶	0,0004581

Tabela 3.20 - Valores da incerteza de q .

A tabela 3.21 mostra os valores de q , da susceptibilidade não linear de terceira ordem, $\chi^{(3)}$ e da incerteza de $\chi^{(3)}$ calculado com os mesmos procedimentos descritos acima, exceto para as amostras STW4, STW10 e DTW10, visto que não foi possível determinar com precisão a espessura do filme sol-gel no local que houve incidência do laser devido as irregularidades do filme ao longo do substrato nestas amostras.

AMOSTRA	q	$q - q_{\text{etanol}}$	$\chi^{(3)}$ (esu)	INCERTEZA
CS ₂			2,9.10 ⁻¹²	
E0125W4	0,04216	-0,01990	4,03.10 ⁻¹⁴	4,319.10 ⁻¹⁵
E0250W4	0,11717	0,05510	1,115.10 ⁻¹³	2,114.10 ⁻¹⁴
E0500W4	0,11503	0,05296	1,072.10 ⁻¹³	1,907.10 ⁻¹⁴
E1000W4	0,76646	0,70439	1,426.10 ⁻¹²	3,807.10 ⁻¹³
E1500W4	1,11425	1,05218	2,129.10 ⁻¹²	1,164.10 ⁻¹³
E0125W10	0,67469	0,61263	1,24.10 ⁻¹²	2,092.10 ⁻¹⁴
E0250W10	1,53775	1,47568	2,986.10 ⁻¹²	1,494.10 ⁻¹³
E0500W10	3,96808	3,90602	7,905.10 ⁻¹²	1,336.10 ⁻¹²
ETANOL	0,06207	0		
STW10	0,03835	0,03835	2,087.10 ⁻¹⁰	?
STW4	0,01311	0,01311	8,006.10 ⁻¹¹	?
DTW10	0,01811	0,01811	1,474.10 ⁻¹¹	?

Tabela 3.21 - Valores de $\chi^{(3)}$ e a incerteza.

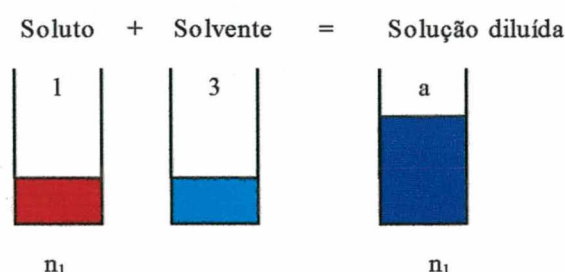
4 - EXPERIMENTOS PRELIMINARES.

4.1 - RESULTADOS.

4.1.1 - Faixas de concentrações.

A mistura de solução aquosa de nitrato de chumbo II com APS, ou com AES (definidos como SM), produziu um líquido leitoso e viscoso, imediatamente após a mistura, parecendo ser totalmente imiscível o sistema. Contudo, após um período de tempo curto, obteve-se uma solução clara e transparente quando as frações molares dos reagentes estavam com valores apropriados. O período de tempo para obter soluções claras depende também das frações relativas. A reação é exotérmica e, a primeira vista, a temperatura da solução aumenta com a concentração de SM e conteúdo de água. Nem todo o complexo Pb-SM produz micelas reversas claras através da mistura com AOT/heptano. O método da preparação do complexo Pb-SM foi descrito na seção 3.1.1.1, entretanto, como foi preparado várias soluções com diferentes concentrações para a análise do comportamento do agente estabilizante nas soluções, será demonstrado a seguir os procedimentos da mistura de uma solução de 1 M (0,453 ml) do sistema $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -APS- H_2O referente a linha 1 da tabela 4.1 que mostra o comportamento para diferentes concentrações.

a) - Diluição de soluto $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em água.



1) Solute - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; Massa molecular = 331,23 g; Massa específica = 4,53 g/ml;

3) Solvente - H_2O ; Massa molecular = 18 g; Massa específica = 1 g/ml;

$$M_1 = \frac{n_1}{V_1}$$

$$M_a = \frac{n_1}{V_a}$$

M_1 = molaridade;

$n_1 = 4,7 \times 10^{-4}$ mol;

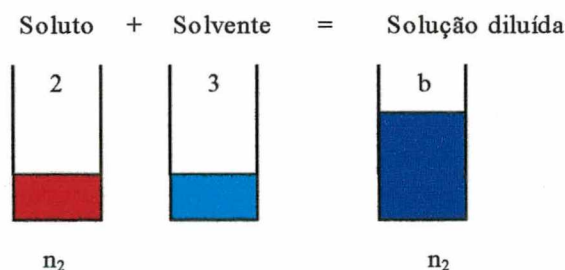
$V_1 = 3,44 \times 10^{-2}$ ml.

$M_a = 2,19$ M;

$n_1 = 4,7 \times 10^{-4}$ mol;

$V_a = 0,18 \text{ ml} + 3,44 \times 10^{-2} \text{ ml} = 0,2144 \text{ ml} = 0,2144 \cdot 10^{-3} \text{ l.}$

b) - Diluição de soluto APS em água.



2) Solute - APS; Massa molecular = 221,36 g; Massa específica = 0,95 g/ml

3) Solvente - H_2O ; Massa molecular = 18 g; Massa específica = 1 g/ml

$$M_2 = \frac{n_2}{V_2}$$

$$M_b = \frac{n_2}{V_b}$$

M_1 = molaridade;

$n_2 = 2,5 \times 10^{-4}$ mol;

$V_2 = 5,82 \times 10^{-2}$ ml.

$M_b = 1,05$ M;

$n_2 = 2,5 \times 10^{-4}$ mol;

$V_b = 0,18 \text{ ml} + 5,82 \times 10^{-2} \text{ ml} = 0,2382 \text{ ml.}$

c) - Mistura das soluções a e b.

1) Solução $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em água;

2) Solução APS em água;

$V_c = V_a + V_b = 0,2144 \text{ ml} + 0,2382 \text{ ml} = 0,453 \text{ ml.}$

Concentração molar de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ na mistura é $M_1 = \frac{n_1}{V_c} = \frac{4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,453 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 1,03 \text{ M;}$

Concentração molar de APS na mistura é $M_2 = \frac{n_2}{V_c} = \frac{2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,453 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 0,55 \text{ M};$

		Pb(NO ₃) ₂ (4,7.10 ⁻⁴ mol)		
	SM	1 M de solução (0,453 ml)	0,5 M de solução (0,906 ml)	0,2 M de solução (2,265 ml)
1	(2,5.10 ⁻⁴ mol) APS	0,55 / 1 PBP	0,27 / 0,5 PBP	0,11 / 0,2 PBP
2	(1,25.10 ⁻³ mol) APS AES	2,76 / 1 CS MNC	1,38 / 0,5 CS CM CS CM	0,552 / 1 CS CM CS CM
3	(2,5.10 ⁻³ mol) APS AES	5,52 / 1 CS MNC PPL	2,76 / 0,5 CS CM CS MNC	1,104 / 1 CS CM CS CM
4	(5.10 ⁻³ mol) APS	11,04 / 1	5,52 / 0,5 CS MNC	2,208 / 1 CS CM
5	(7,5.10 ⁻³ mol) APS	16,56 / 1 PPL	8,28 / 0,5 CS MNC	3,312 / 1 CS CM

CS: Solução aquosa clara;
PBP: Pó branco precipitado (como Pb(NO₃)₂);
PPL: Pó precipitado leitoso;
CM: Micela reversa clara Pb-SM-AOT-heptano, [AOT] = 0,25 M, [Pb²⁺] = 9,4 10⁻³ M;
MNC: Micela não clara.
SM: Superfície modificadora.
APS: 3-aminopropiltrietoxisilano.
AES: 2,3-aminoetilaminopropiltrimetoxisilano.

Tabela 4.1 - Comportamento do sistema Pb(NO₃)₂-APS/AES-H₂O para diferentes concentrações.

As concentrações iônicas de Pb²⁺ e S²⁻ foram iguais de 9,4 x 10⁻³ M.

4.1.2 - Efeito do SM e sua concentração na energia de banda proibida.

A figura 4.1 mostra os espectros de absorção de nanopartículas de PbS em micelas reversas com *W* = 7 na presença de APS e AES, com concentrações de 1,25.10⁻² M e

$2,5 \cdot 10^{-2}$ M de SM na micela de PbS (duas vezes na micela catiônica) e também, na ausência de um estabilizante. Nenhuma das amostras exibe uma estrutura espectral característica, ou seja, não foram observadas nenhuma diferença drástica da energia de banda proibida das partículas de PbS cobertas pelo SM. A existência de cauda dificulta uma determinação precisa da energia de banda proibida. Os valores de energia de banda proibida foram obtidos segundo o método descrito na seção 3.2.1.4 e apresentam-se na tabela 4.2.

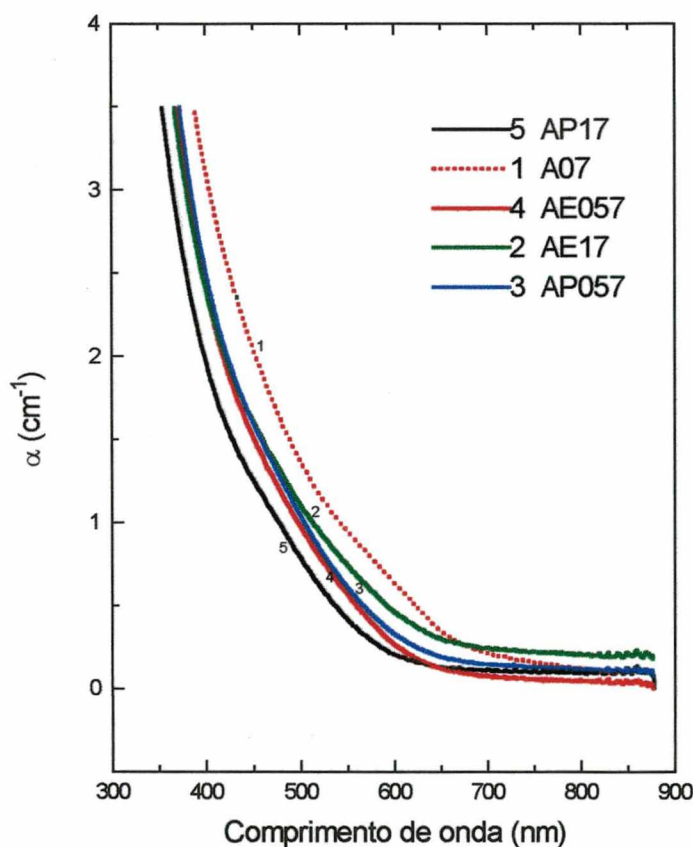


Figura 4.1 - Espectros de absorção de partículas de PbS em micelas reversas com $W = 7$ na presença de APS e AES e na ausência (amostra A07).

Código	SM	[CM]	E_g (eV) ⁽¹⁾	E_g (eV) ⁽²⁾
A07	sem	----	$2,15 \pm 0,05$	$1,89 \pm 0,05$
AP057	APS	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$2,28 \pm 0,05$	$2,10 \pm 0,05$
AE057	AES	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$2,27 \pm 0,05$	$2,14 \pm 0,05$
AP17	APS	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$2,30 \pm 0,05$	$2,21 \pm 0,05$
AE17	AES	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$2,28 \pm 0,05$	$2,02 \pm 0,05$

(1): medidos após a preparação;

(2): medidos 20 dias após a preparação;

CM - Concentração molar;

Tabela 4.2 - Amostras de nanopartículas de PbS ($W = 7$) em micelas reversas .

Embora o tamanho das partículas de PbS seja controlado principalmente pelo conteúdo de água, no mais alto conteúdo de água ($W = 10$), o tamanho da partícula aumentou também pelo aumento da concentração de SM, visto que houve diminuição da energia de banda proibida (fig. 4.2 e tabela 4.3).

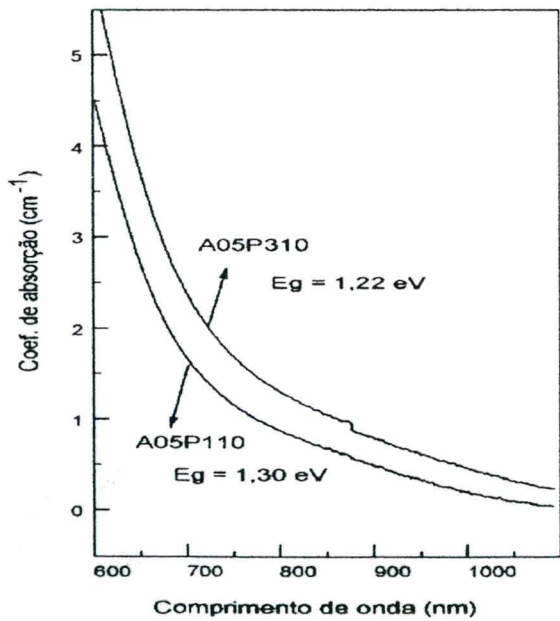


Figura 4.2 - Espectros de absorção das amostras A05P110 e A05P310 contendo partículas de PbS e mesmo conteúdo de água ($W = 10$) com diferentes concentrações de APS.

Código	SM	[CM]	E_g (eV) ¹
A0510	sem	----	precipitou
A05P110	APS	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,30 \pm 0,05$
A05P310	APS	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \pm 0,05$

(1): medido dois dias após a preparação.

Tabela 4.3 - Amostras de nanopartículas de PbS ($W = 10$) em micelas reversas .

A figura 4.3 mostra uma hipótese de como os agentes estabilizantes, AES e APS, ligam-se com uma partícula de PbS. A figura 4.4 mostra esquematicamente como uma partícula esférica de PbS pode ser encapsulado pelos grupos orgânicos amino silanos, AES e APS.

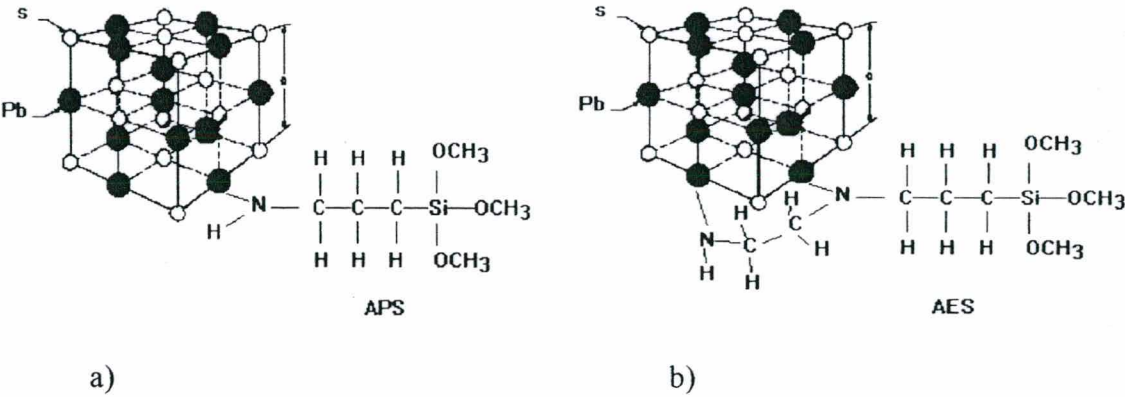


Figura 4.3 - Hipótese das ligações dos grupos amino silanos com uma partícula de PbS. a) APS; b) AES.

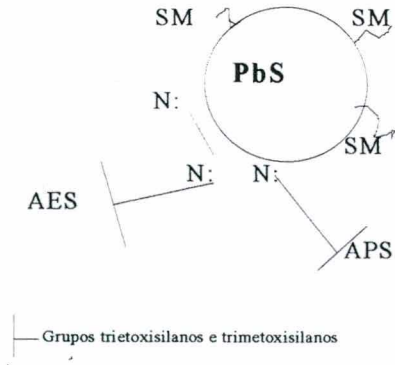


Figura 4.4 - Esquema genérico de uma nanopartícula de PbS esférica encapsulado por AES ou APS.

O radical orgânico, etil e metil do APS (3-aminopropiltriétoxissilano) e do AES (2,3-aminoetilaminopropiltrimetoxissilano) respectivamente, são solúveis em heptano. As partículas descobertas segregam da fase heptano. As partículas cobertas por SM, dispersas na fase heptano, produzem soluções claras. Para a separação de fases, a mistura de água/acetona foi adicionada imediatamente após a formação de partículas de PbS. Contudo, para uma razão de água/acetona > 0 , a transparência diminui com o incremento de acetona na mistura água e acetona. Isto é devido que uma porção de acetona é capturada pelo heptano. Substituindo acetona por etanol, o comportamento é quase similar, mas a fase heptano é menos clara.

A figura 4.5 mostra soluções da tabela 4.4 com nanopartículas de PbS cobertas por SM e dispersas em heptano. Os espectros de absorção de amostras de nanopartículas de PbS cobertas por SM dispersas em heptano (fig. 4.6 e tabela 4.4) é quase similar às aquelas em micelas reversas. Isto indica que a eliminação de AOT ligados na superfície da gota não produz fortes mudanças no espectro das partículas de PbS.

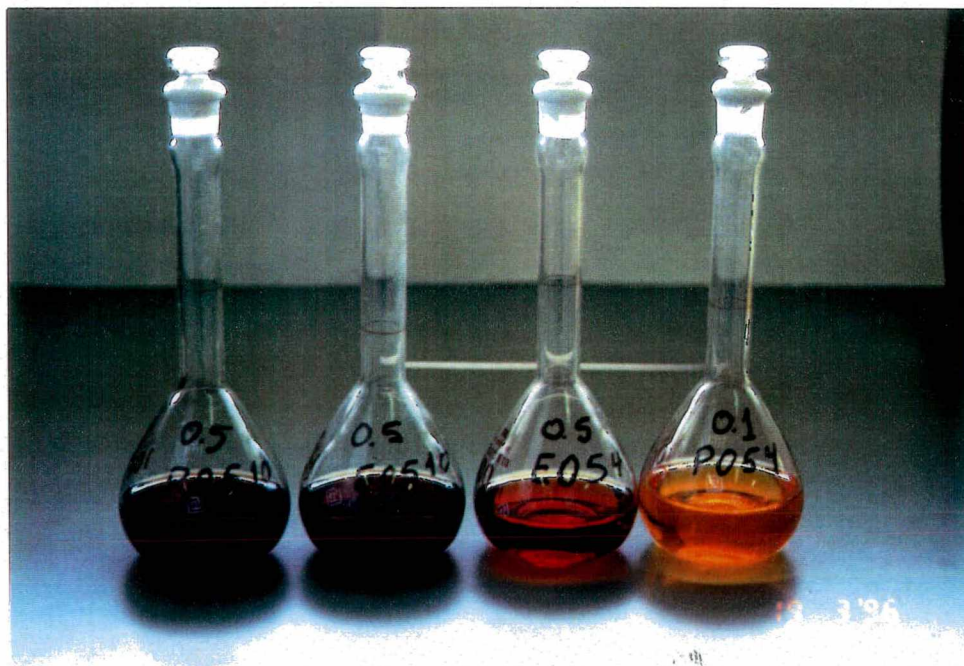


Figura 4.5 - Amostras de soluções de partículas de PbS cobertas por SM em heptano.

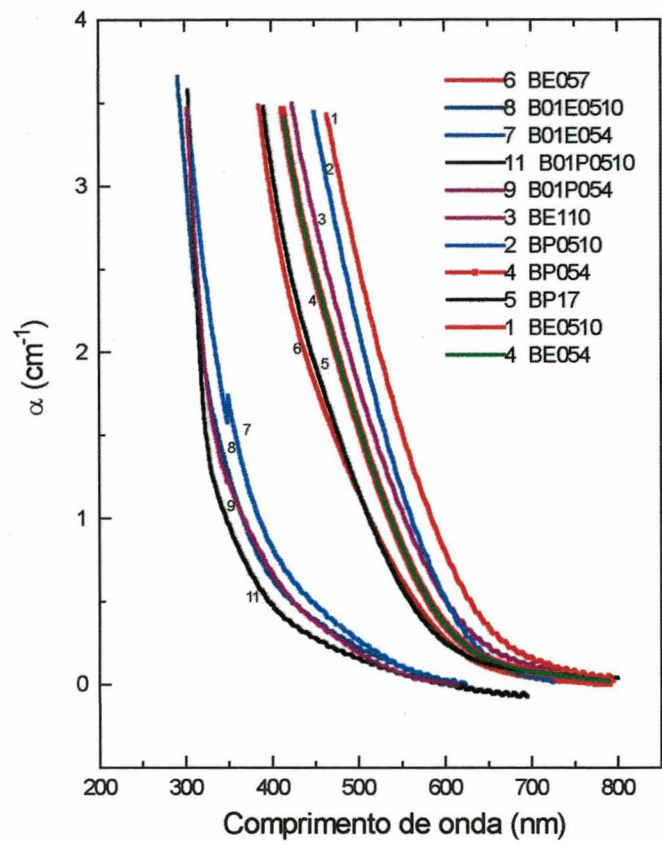


Figura 4.6 - Espectros de absorção de algumas amostras de nanopartículas de PbS em heptano. A amostra BP054 coincide com BE054.

Código	[PbS] M	[AOT] M	SM	[CM] M	W	E_g (eV)
BP054	$5 \cdot 10^{-3}$	0,25	APS	$1,25 \cdot 10^{-2}$	4	2,13
BP057	$5 \cdot 10^{-3}$	0,25	APS	$1,25 \cdot 10^{-2}$	7	2,14
BP17	$5 \cdot 10^{-3}$	0,25	APS	$2,50 \cdot 10^{-2}$	7	2,15
BP0510	$5 \cdot 10^{-3}$	0,25	APS	$1,25 \cdot 10^{-2}$	10	2,00
BP110	$5 \cdot 10^{-3}$	0,25	APS	$2,50 \cdot 10^{-2}$	10	2,07
BE054	$5 \cdot 10^{-3}$	0,25	AES	$1,25 \cdot 10^{-2}$	4	2,08
BE057	$5 \cdot 10^{-3}$	0,25	AES	$1,25 \cdot 10^{-2}$	7	2,11
BE17	$5 \cdot 10^{-3}$	0,25	AES	$2,50 \cdot 10^{-2}$	7	
BE0510	$5 \cdot 10^{-3}$	0,25	AES	$1,25 \cdot 10^{-2}$	10	1,93

BE110	5.10^{-3}	0,25	AES	$2,50.10^{-2}$	10	1,98
B01P054	2.10^{-3}	0,10	APS	$0,50.10^{-2}$	4	2,42
B01E054	2.10^{-3}	0,10	AES	$0,50.10^{-2}$	4	2,39
B01P0510	2.10^{-3}	0,10	APS	$0,50.10^{-2}$	10	2,29
B01E0510	2.10^{-3}	0,10	AES	$0,50.10^{-2}$	10	2,37

SM: superfície modificadora;

APS: 3-aminopropiltriethoxisilano;

AES: 2,3-aminoetilaminopropiltrimetoxisilano;

Tabela 4.4 - Amostras de nanopartículas cobertas por SM e dispersas em heptano.

Todas as soluções preparada com o agente estabilizante AES (2,3-aminoetilaminopropiltrimetoxisilano) mostraram-se estáveis por tempo longo em etanol. Entretanto, quando o SM foi APS (3-aminopropiltriethoxisilano), somente uma amostra, com partículas grandes ($W = 10$), ficou estável por um tempo relativamente longo (3 meses). Nas outras, as partículas de PbS foram decantando-se. A figura 4.7 mostra o espectros de absorção de amostras de nanopartículas de PbS dispersas em etanol e a tabela 4.5 mostra os valores de energia de banda proibida medidos do espectro de absorção.

Código	[PbS] M	[AOT] M	SM	[CM] M	W	E_g (eV)
T05P054	6.10^{-2}	0,25	APS	$1,5.10^{-1}$	4	2,25
T05P0510	6.10^{-2}	0,25	APS	$1,5.10^{-1}$	10	2,07
T05E054	6.10^{-2}	0,25	AES	$1,5.10^{-1}$	4	2,19
T05E0510	6.10^{-2}	0,25	AES	$1,5.10^{-1}$	10	2,03
T01P054	$2,4.10^{-2}$	0,10	APS	6.10^{-2}	4	2,10
T01E054	$2,4.10^{-2}$	0,10	AES	6.10^{-2}	4	2,33
T01P0510	$2,4.10^{-2}$	0,10	APS	6.10^{-2}	10	2,25
T01E0510	$2,4.10^{-2}$	0,10	AES	6.10^{-2}	10	2,09

Tabela 4.5 - Amostras de nanopartículas dispersas em etanol.

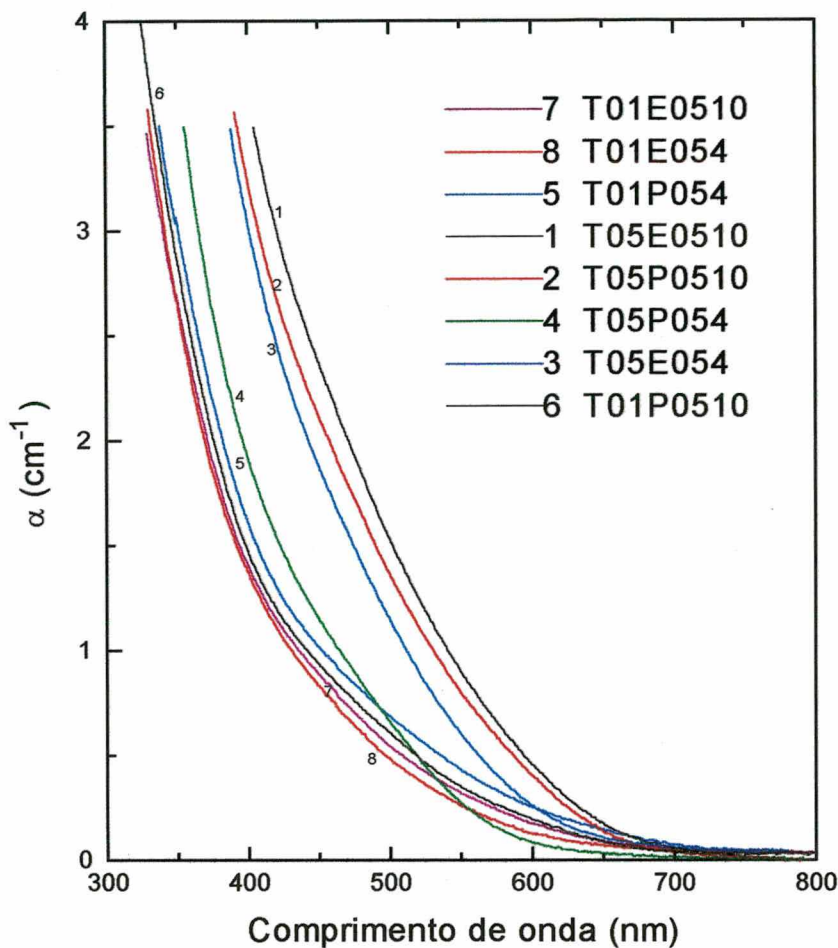


Figura 4.7 - Espectros de absorção de amostras de nanopartículas de PbS em etanol.

4.1.3 -Filmes oticamente transparentes.

Após o recobrimento e secagem a 70 °C, algumas amostras recobertas com filmes mostraram-se oticamente transparentes. A fig. 4.8 e a tabela 4.6 mostram os espectros de absorção, características e sínteses, respectivamente, dos filmes dopados com PbS .

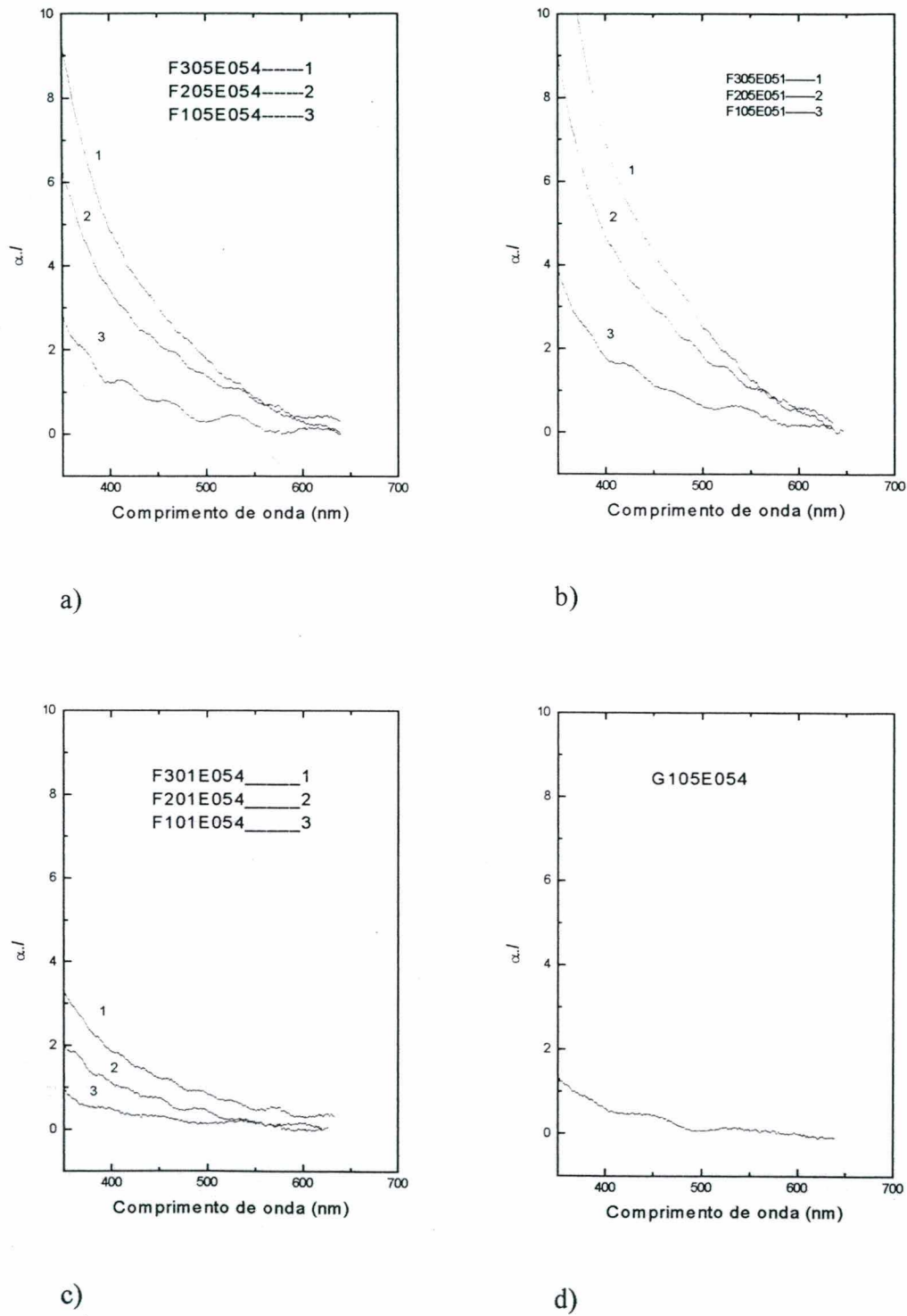


Figura 4.8 - Espectros de absorção de filmes sol-gel I dopado com nanopartículas de PbS.

Código	[AOT] M	SM	W	nº de deposições	espessura (nm)	E _g (eV)
05P054	0,25	APS	4	precipitou		
05P0510	0,25	APS	10	precipitou		
F105E054	0,25	AES	4	1	926 ± 11	
F205E054	0,25	AES	4	2	1773 ± 40	2,30
F305E054	0,25	AES	4	3	2880 ± 47	2,11
F105E0510	0,25	AES	10	1	896 ± 18	
F205E0510	0,25	AES	10			2,27
F305E0510	0,25	AES	10	3	2986 ± 80	2,04
F101P054	0,1	APS	4	precipitou		
F101E054	0,1	AES	4	1		
F201E054	0,1	AES	4	2		
F301E054	0,1	AES	4	3		2,70
F101P0510	0,1	APS	10	1		
F201P0510	0,1	APS	10	2		
F301P0510	0,1	APS	10	3		
G105E054*	0,25	AES	4	1	820 ± 15	

* F: cada camada a 750 rpm; G: a 400 rpm.

APS: 3-aminopropiltrietoxisilano;

AES: 2,3-aminoetilaminopropiltrimetoxisilano;

Tabela 4.6 - Amostras de filmes sol-gel I.

Levando em conta que as partículas PbS cobertas com AES ou APS estavam inteiramente na solução sol I, a precipitação de partículas de PbS, após a mistura com a solução gel I, indicou que ocorreu reação do APS na solução sol-gel I, desfavorecendo as ligações do grupo amino nas superfícies das partículas. A presença de dois átomos de nitrogênio, no AES, parece apresentar uma ligação mais forte com as partículas, evitando as suas rupturas.

4.1.4 - Espessura e homogeneidade do filme recoberto.

Sobre lâminas de vidro foram depositados solução sol-gel I preparadas nesta fase do trabalho, pela técnica de recobrimento por giramento. A pré-análise da espessura do filme sol-gel I foi feito pelo método do espectro de absorção na Faculdade de Ciência e Engenharia da Universidade Nacional de Rosário (Argentina). Os resultados das análises podem ser vistas na tabela 4.7.

Código	SM	W	nº de deposições	espessura (nm)	λ (nm)	n
F105E054	AES	4	1	926 ± 11	645	1,5149 ± 7.10 ⁻⁴
F205E054	AES	4	2	1.773 ± 40	686	1,5146 ± 6.10 ⁻⁴
F305E054	AES	4	3	2.880 ± 47	984	1,5159 ± 1.10 ⁻³
F105E0510	AES	10	1	896 ± 18	882	1,5178 ± 6.10 ⁻⁴
F305E0510	AES	10	3	2.986 ± 80	846	1,5152 ± 8.10 ⁻⁴
G105E054	AES	4	1*	820 ± 15	769	1,5155 ± 5.10 ⁻⁴

Tabela 4.7 - Espessura e índice de refração das amostras.

Os filmes apresentaram variações na espessura entre o centro e os cantos das lâminas. Para caracterizar as homogeneidades dos filmes, uma solução diferente foi preparada misturando a solução sol-gel original sem etanol, mas com butanol (p.e. 117 °C) em uma razão de volume 1:1. Uma lâmina recoberta por esta solução recebeu a codificação G105E054. O estudo comparativo foi feito em uma velocidade de 400 rpm durante 100 s. Usando butanol, o filme mostrou maior homogeneidade, embora sua espessura foi menor do que aquelas que foram preparadas com etanol.

Para obter filmes mais espessos, as seguintes alterações podem ser promovidas:

- 1) taxa de rotação mais baixa, ex. 100 ou 200 rpm;
- 2) redução do tempo de giramento tanto quanto possível;
- 3) aumento da viscosidade da solução pela ação ou controle da evaporação do solvente.

5 - EXPERIMENTOS FINAIS.

Nos experimentos preliminares (capítulo 4), o grupo amino APS (3-aminopropiltrietoxisilano) mostrou ser estável em solução etanólica com partículas sintetizadas no conteúdo de água $W = 10$. Nas outras, as partículas de PbS decantaram-se. Por isto, procedeu-se um estudo qualitativo de preparar solução estável de nanopartículas de PbS sintetizada com conteúdo de água 4 e 10, utilizando o amino grupo AES, para produzir filmes sol-gel com estabilidade química através dos métodos de recobrimento por giramento e de mergulhamento e determinar a susceptibilidade não-linear de terceira ordem.

5.1 - RESULTADOS.

A preparação de nanopartículas de PbS procedeu-se da mesma forma que a descrita no capítulo 4, sendo que foi usado uma mistura 0,25 M de AOT (Di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio) em heptano (micela reversa), um contendo $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - AES - H_2O , cuja razão molar AES/ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ foi de 2:1, e o outro contendo Na_2S - H_2O . As concentrações de íons de Pb^{2+} e S^{2-} são iguais ($5,4 \times 10^{-3}$ M). Foi preparada dois tipos de tamanhos de partículas determinadas pelo conteúdo de água (W). Para pequenas partículas foi usado $W = 4$ e para produzir partículas maiores foi usado $W = 10$. O modo de preparação das soluções pode ser vista na seção 3.1. A figura 5.1 mostra a separação de fases de solução preparada com conteúdo de água $W = 4$. Após a remoção da fase contendo heptano-complexo PbS-AES dos balões de decantação, o heptano foi removido por evaporação em estufa a 50 °C durante 24 horas sob atmosfera normal.



Figura 5.1 - Separação de fases de solução preparada com conteúdo de água $W = 4$. A fase situada acima no recipiente que contém a mistura das soluções, contém principalmente heptano e complexo PbS-SM; e, a fase situada abaixo, contém acetona, água e AOT.

5.1.1 - Influência da concentração de nanopartículas de PbS em etanol no E_g .

Foi preparado 10 ml para cada amostra de solução sol II de PbS/AES/etanol com concentrações diferentes. A tabela 5.1 mostra as amostras das soluções sol II com diferentes concentrações. As figuras 5.2 e 5.3 mostram os espectros de absorção e de transmitância destas amostras.

Código	[PbS] % em peso	[AES] % em peso	[Etanol] % em peso	<i>W</i>
E0125W4	0,125	0,292	99,583	4
E0250W4	0,250	0,583	99,167	4
E0500W4	0,500	1,166	98,334	4
E1000W4	1,000	2,333	96,667	4
E1500W4	1,500	3,500	95,000	4
E0125W10	0,125	0,292	99,583	10
E0250W10	0,250	0,583	99,167	10
E0500W10	0,500	1,166	98,334	10
E1000W10	1,000	2,333	96,667	10
E1500W10	1,500	3,500	95,000	10

Tabela 5.1 - Amostras de soluções de PbS/AES em etanol.

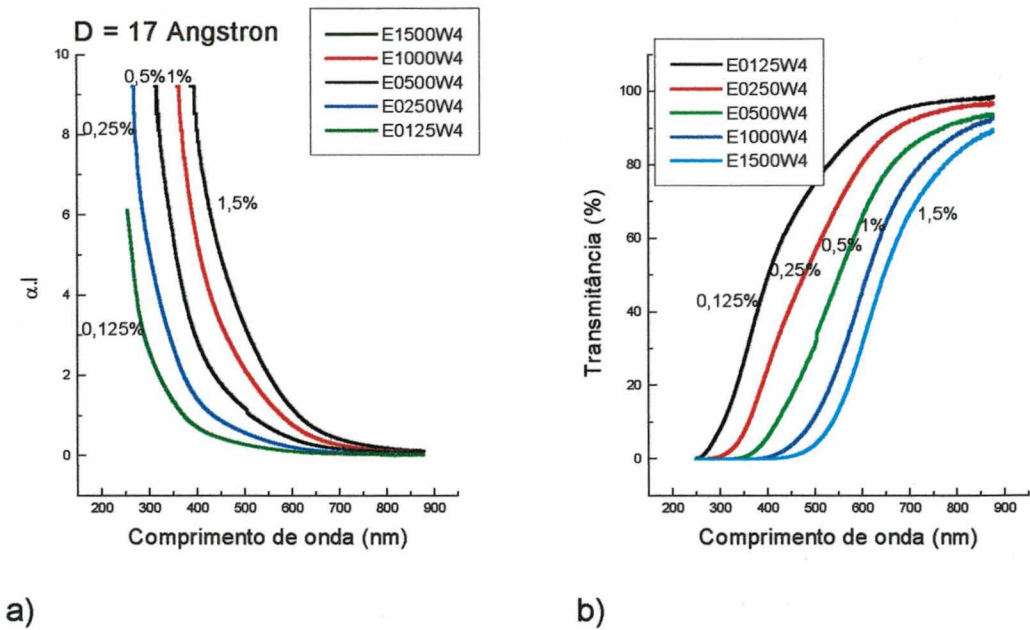


Figura 5.2 - Partículas sintetizadas usando $W = 4$ ($D = 17 \text{ \AA}$). a) Espectros de absorção; b) Espectros de Transmitância .

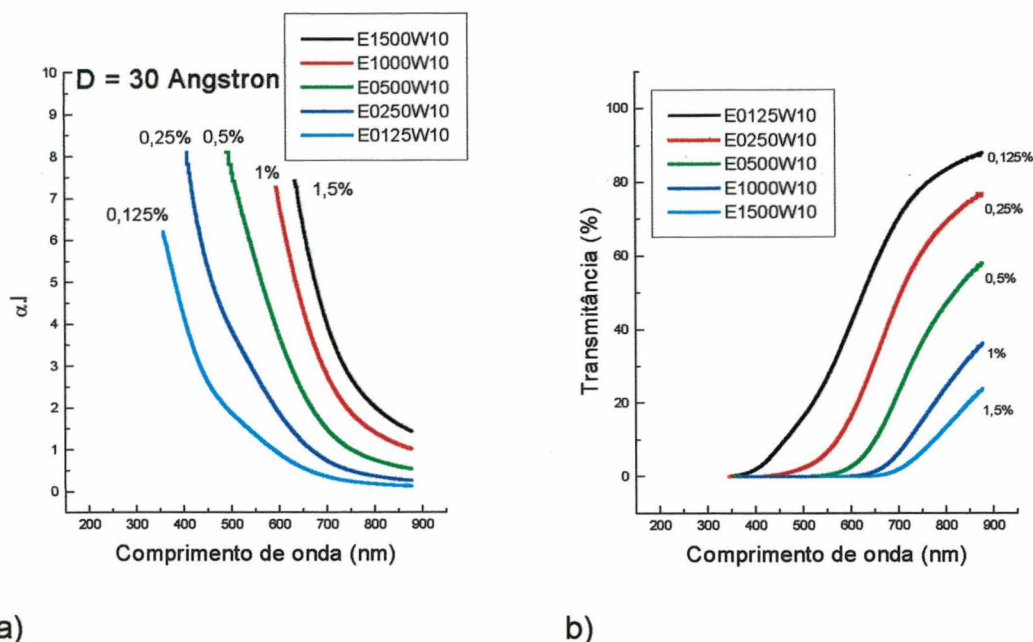


Figura 5.3 - Partículas sintetizadas usando $W = 10$ ($D = 30$ Å). a) Espectros de absorção; b) Espectros de Transmitância .

As figuras 5.2 a) e 5.3 a) mostram as curvas de absorção da solução sol II para $W = 4$ e $W = 10$. O ligeiro desvio das curvas referentes as amostras E0125W10 e E0250W10 foi devido a contaminação da cubeta por resíduos de partículas preparadas com $W = 4$ (partículas pequenas). A análise iniciou com pequenas concentrações de solução de PbS em etanol com $W = 4$, aumentando-se a concentração. Quando iniciou as análises com solução de PbS em etanol com $W = 10$, em baixa concentração, o pequeno resíduo de PbS em etanol de $W = 4$ dentro da cubeta foi o suficiente para provocar o desvio, alargando a curva da distribuição do tamanho da partícula de forma acentuada, provando os seus efeitos.

A solução sol II (PbS e AES em etanol), mostrou ser solúvel e estável. Para as partículas que foram preparadas com o conteúdo de água igual a 4 ($W = 4$), as diferentes concentrações apresentaram diferentes tonalidades: a) marron-avermelhado, para baixas concentrações; b) marron-escuro para concentrações mais elevadas (1% e 1,5%) de PbS/AES. Enquanto que para $W = 10$, todas as amostras de PbS em etanol, usando as mesmas concentrações, mostraram a cor marron-escuro tendendo a cor preta. De fato, isto

era de se esperar, porque as partículas tendem a crescer quando o conteúdo de água é aumentado, concordando com a teoria sobre o tamanho da partícula com energia de banda proibida. A tabela 5.2 mostra os valores de energia de banda proibida das amostras com nanopartículas de PbS em etanol:

% em peso de PbS	$W = 4$	D.P.	$W = 10$	D.P.
	E_g (eV)		E_g (eV)	
0,125	4,35	$\pm 0,09$	2,84	$\pm 0,03$
0,250	4,15	$\pm 0,33$	2,54	$\pm 0,09$
0,500	3,34	$\pm 0,14$	2,03	$\pm 0,27$
1,000	2,95	$\pm 0,12$	1,84	$\pm 0,12$
1,500	2,80	$\pm 0,61$	1,75	$\pm 0,15$

Tabela 5.2 - Valores de energia de banda proibida e desvio padrão de amostras de solução sol II.

A figura 5.4 mostra os valores calculados de energia banda proibida das amostras que foram sintetizadas com conteúdo de água $W = 4$ e $W = 10$ em função da concentração (% em peso) em etanol, obtidas da tabela 5.2.

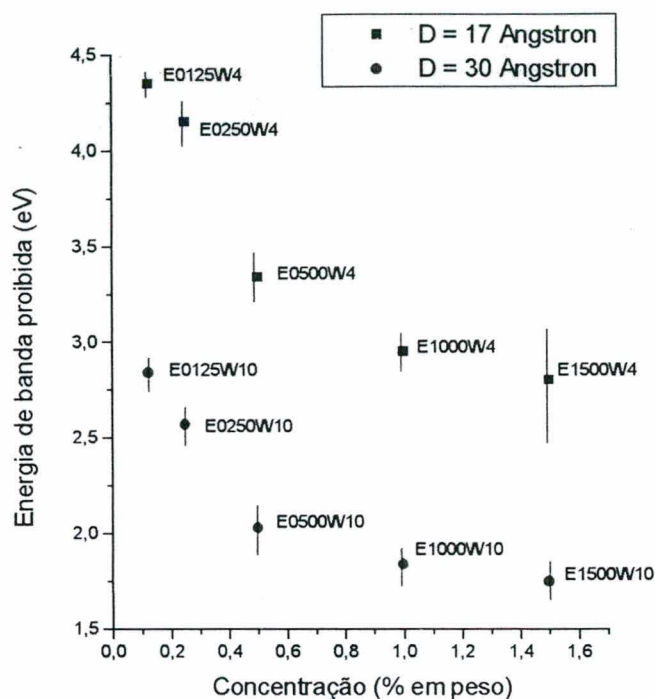


Figura 5.4 - Energia de banda proibida das amostras sintetizadas com conteúdo de água $W = 4$ e $W = 10$ versus a concentração (% em peso) de PbS em etanol. A barra | representa o desvio padrão de E_g .

Através da figura 5.4 pode-se observar que: a) o valor de E_g tende a diminuir com o aumento da concentração de nanopartículas de PbS nas soluções e estabiliza-se em um valor constante, que depende de W ; b) Os valores de E_g são consistentemente menores para $W = 10$ do que para $W = 4$. Uma possível explicação para este comportamento é que ao aumentar a concentração, as nanopartículas tendem a se aglutinar formando partículas maiores, o que tenderia a diminuir o valor de E_g .

É interessante notar que, na difração de raio-X, seção 3.2.2, o valor do diâmetro do cristal medido é o tamanho de cada cristal e não da partícula em si, que pode ser formado por diversos cristais, conforme mostra a figura 5.5.

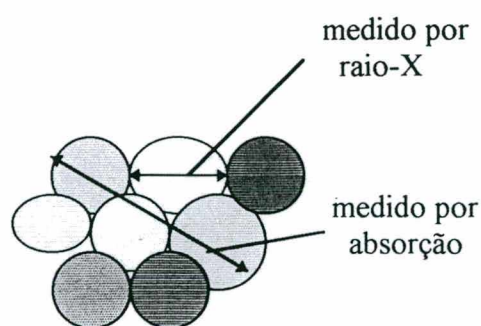


Figura 5.5 - Tamanho da partícula observada por raio-X e por espectro de absorção.

Considerando que o aumento da concentração de nanopartículas tende a aumentar o tamanho da partícula, reduzindo o valor de E_g e posteriormente estabilizar, segundo a figura 5.3 e tabela 5.2, pode-se descrever este comportamento através de uma equação do

tipo $Y = Y_0 + A_1 \cdot e^{\left(-\frac{(X-X_0)}{11}\right)}$, onde Y corresponde a E_g , e X a concentração de nanopartículas de PbS (% em peso) na solução.

Desta forma, a figura 5.6 mostra as curvas de tendência que melhor caracterizam a energia de banda proibida das soluções sol II em função da concentração de nanopartículas de PbS, onde a curva de tendência para soluções que foram sintetizadas com $W = 10$ é dada pela equação 59 e, para soluções sintetizadas com $W = 4$, a equação 60.

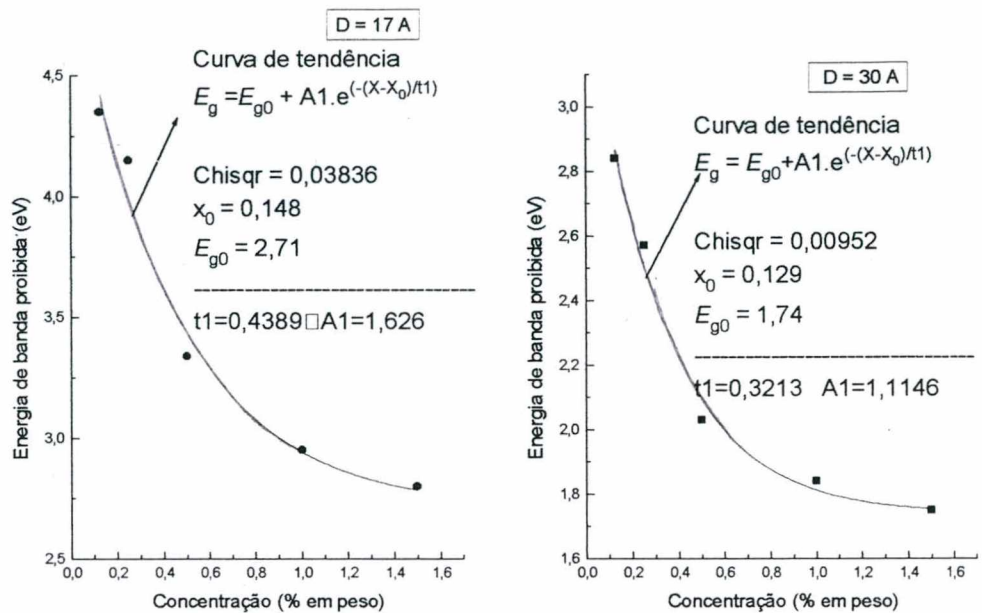


Figura 5.6 - Energia de banda proibida x concentração de PbS em etanol.
a) $W = 4$; b) $W = 10$.

$$E_{g_{W=10}} = 1,74 + 1,11 \cdot e^{-(X-0,13)/0,32} \quad \text{Equação 59}$$

$$E_{g_{W=4}} = 2,71 + 1,63 \cdot e^{-(X-0,15)/0,44} \quad \text{Equação 60}$$

A medida que a concentração de nanopartículas é aumentada, pode ocorrer uma aglutinação das mesmas, conforme mostra a figura 5.6 a) e b) visto que há uma diminuição da energia de banda proibida, entretanto, para uma dada concentração, as partículas aparentemente se desaglutinam produzindo uma estabilidade do valor de energia de banda proibida. Para um cristal de PbS, cujo raio é maior que o raio de Bohr, o valor de energia de banda proibida é de 0,41 eV a 300 K. Se as partículas fossem se agregando continuamente com o aumento da concentração, as mesmas atingiriam o tamanho de um macrocristal ($R > a_B$) para uma concentração de 1,1% em peso de PbS, tomando-se como exemplo as soluções sintetizadas com conteúdo de água $W = 10$. Isto pode ser demonstrado na figura 5.7 pela tangente a curva de tendência para baixas concentrações.

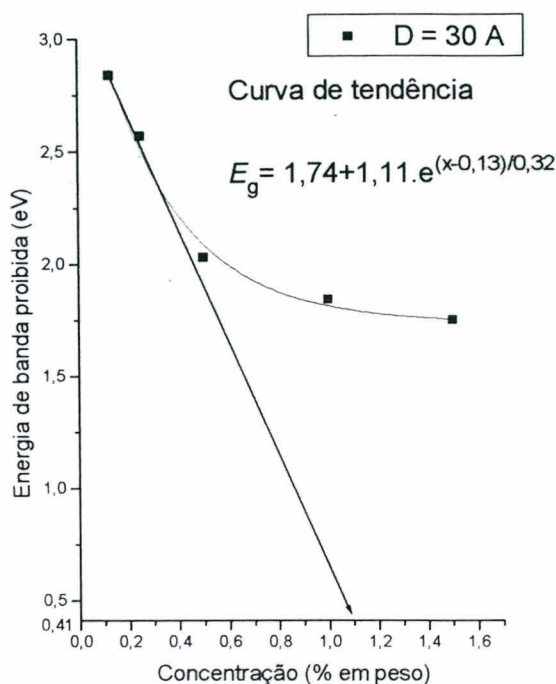


Figura 5.7 - Curva de tendência de energia de banda proibida para soluções sintetizadas com conteúdo de água $W = 10$.

Pode ser visto na figura 5.7 que após uma determinada concentração as nanopartículas desaglutinam, partem-se, dando a estabilidade e tamanho desejado de nanopartícula promovida pelo agente encapsulante AES.

A figura 5.8 mostra uma célula unitária de PbS formada de forma coerente com parâmetro de rede de $5,935 \text{ Å}$ [48]. Na prática da síntese de nanopartículas de PbS a estequiometria não é obedecida e a figura 5.9 mostra a possível formação ocorrida, com defeitos de empilhamento e com variações estequiométrica.

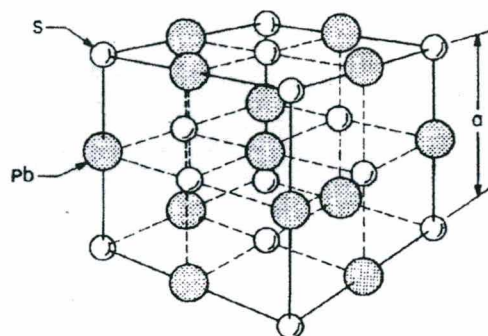


Figura 5.8 - Célula unitária de PbS formada de forma coerente com parâmetro de rede de 5,935 Å [48].

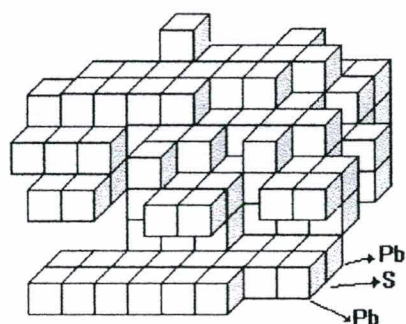


Figura 5.9 - Possível formação de nanopartícula com defeitos de empilhamento e com variações estequiométricas.

É possível que o AES - $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)]$ liga-se com PbS por ligação iônica também, considerando que o átomo Pb é tetravalente ($6s^2$, $6p^2$) e o átomo S é bivalente ($3s^2$, $3p^4$), os dois átomos de nitrogênio ($2s^2$, $2p^3$) presentes no AES podem ligar-se ao chumbo por ligação iônica das valências livres. A figura 5.10 mostra esta suposição de ligação com o átomo de chumbo com os átomos de nitrogênio do AES. Quando a mistura da solução $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 / \text{H}_2\text{O} / \text{AOT}$ é feita com a solução $\text{Na}_2\text{S} / \text{H}_2\text{O} / \text{AOT}$, imediatamente inicia a ligação iônica entre Pb^{2+} and S^{2-} de forma rápida. De fato, as nanopartículas podem crescer de fora para dentro, possibilitando que alguns nanocristais tenham um núcleo formado por $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, visto que a parte externa é controlado pelo AES e AOT. Em outras palavras, um monocristal formado pela reação iônica entre Pb e S pode ter uma casca formada por PbS e um núcleo pequeno formado $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, como um ovo, por exemplo. Em nosso caso, para nanopartículas que foram sintetizadas com

conteúdo $W = 4$, o diâmetro médio da partícula é aproximadamente três vezes o parâmetro de rede (determinado pelo espectro de difração de raio-X - $D_{\text{médio}} \cong 17 \text{ \AA}$ - seção 3.2.1.5) e nestas condições a formação de um núcleo formado por $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ é mais difícil de ocorrer. As nanopartículas que foram sintetizadas com conteúdo de $W = 10$ mostraram uma energia de banda proibida de 1,74 eV para concentração elevada em etanol (equação 59). GACOIN ET AL [39] observaram um diâmetro médio de 30 Å para um mesmo valor de energia de banda. Isto confirma a relação de PILENI ET AL [33-35,49] que tem demonstrado que o diâmetro da partícula pode ser descrito por $D_W = 3 \cdot W \text{ (Å)}$, equação 49. Em relação ao comportamento de nanopartículas de PbS em etanol, visto que para concentração mais elevada destas partículas mostrou um valor de energia de banda proibida de 1,74 eV, pode-se considerar que o diâmetro médio das partículas de PbS que foram sintetizadas com conteúdo de água $W = 10$ e agente estabilizante AES tem um diâmetro médio de 30 Å.

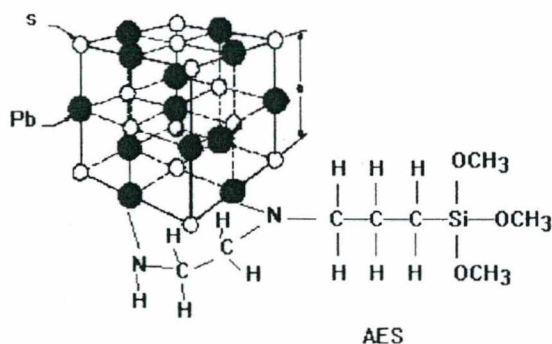


Figura 5.10 - Suposição de ligação entre uma nanopartícula de PbS e o AES.

5.1.2 -Filmes oticamente transparentes.

Após o recobrimento e secagem, as amostras recobertas com solução sol-gel II mostraram filmes oticamente transparentes. Para melhor compreensão dos espectros de absorção e transmitância, as amostras foram agrupadas segundo as técnicas de recobrimento, mantendo-se o mesmo tamanho de partículas, figuras 5.11 a 5.12, e

agrupadas com diferentes tamanhos de partículas mas com a mesma técnica de recobrimento, figuras 5.13 e 5.14.

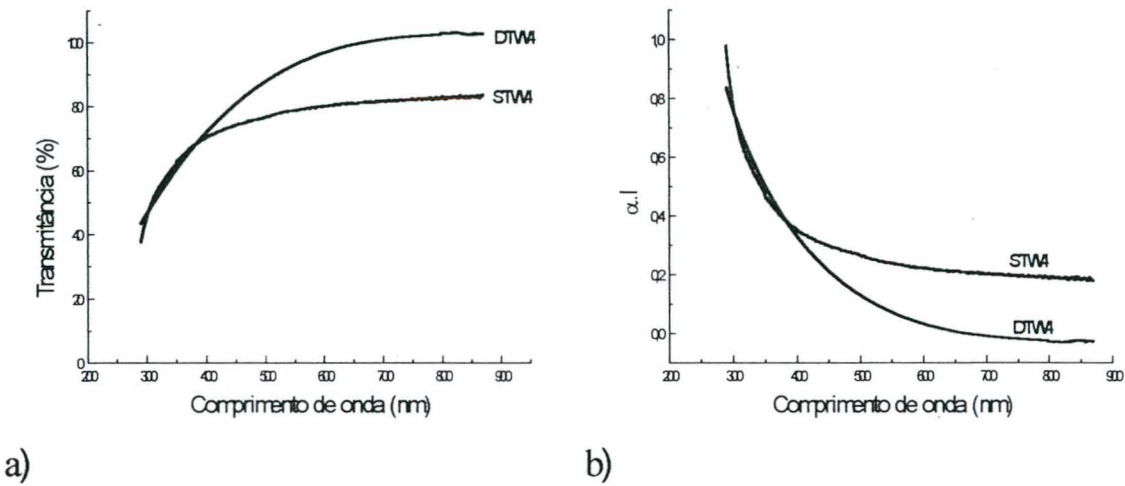


Figura 5.11 - Espectros das amostras DTW4 e STW4. a) Transmitância; b) absorção.

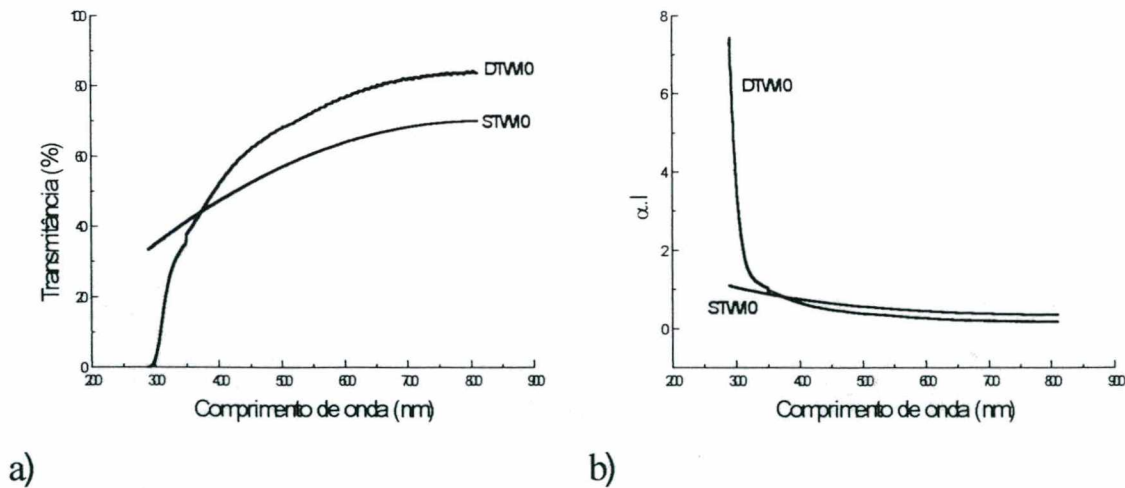


Figura 5.12 - Espectros das amostras DTW10 e STW10. a) Transmitância; b) absorção.

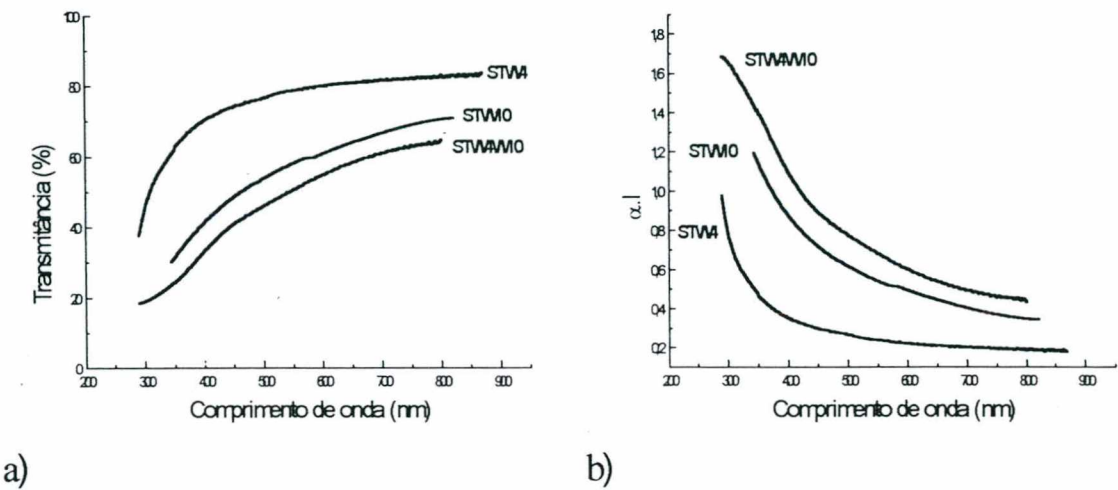


Figura 5.13 - Espectros das amostras com recobrimento por giramento.
a) Transmitância; b) absorção.

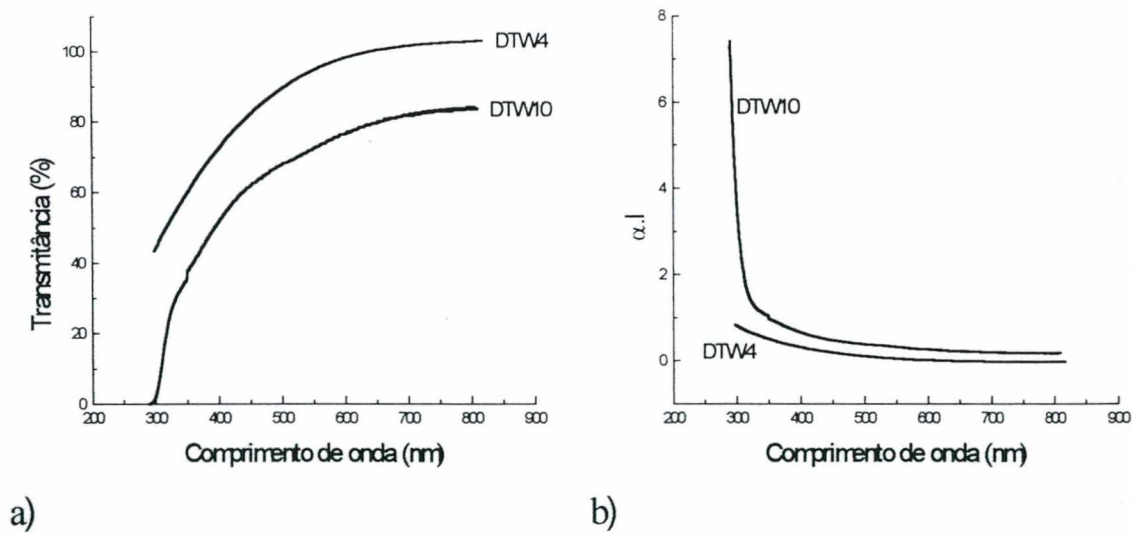


Figura 5.14 - Espectros das amostras com recobrimento por mergulhamento.
a) Transmitância; b) absorção.

À figura 5.13 mostrou os epectros de transmitância e absorção para as amostras de filmes feitas utilizando a técnica de recobrimento por giramento. A amostra STW4W10 (2 camadas de solução $W = 10$ e 1 camada de solução $W = 4$) apresenta ligeira variação

causada pela larga faixa da distribuição do tamanho das partículas. Além disto, pode-se observar também que a larga faixa da distribuição das partículas pode ter modificado consideravelmente a viscosidade da solução, produzindo um filme mais espesso na região central (de incidência de laser), em comparação as outras amostras recobertas por giramento, e menos transparente. A tabela 5.3 mostra os parâmetros dos filmes de sol-gel II dopado com nanopartículas de PbS.

Amostra	Espessura (nm)		Banda proibida de energia (eV)		Diâmetro da nanopartícula (Å)		Transmitância a 532 nm (%)	
	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.
DTW4	3.205,2	88,81	2,97	0,05	17	3	95,7	1,2
DTW10	2.486,6	334,14	4,15	0,05	30		70,7	0,75
STW4	331,4	186,86	3,97	0,03	17	3	78,4	0,22
STW10	372	17,80	2,43	0,03	30		56,4	0,86
STW4W10	666,6	109,83	2,28	0,04			49,0	0,12

Tabela 5.3 - Parâmetros dos filmes de sol-gel II das amostras.

Pelos espectros de transmitância mostrada pelas figuras 5.13 e 5.14 pode-se observar que os filmes sintetizados com conteúdo de água $W = 4$ são mais transparentes que os filmes que foram sintetizados com conteúdo de água $W = 10$. No caso das amostras DTW4 e DTW10, sendo a primeira mais espessa que a segunda, o fato da amostra apresentar valores mais elevados de transmitância pode estar associado a uma melhor dispersão das nanopartículas de PbS no filme sol-gel, visto que o tamanho médio das nanopartículas de PbS é menor do que da amostra DTW10. A imprecisão do espectrômetro utilizado também deve ser levado em conta.

5.1.3 - Espessura e homogeneidade do filme recoberto.

A figura 5.15 mostra um gráfico de colunas tridimensional das medidas da espessura dos filmes na região central (zona de incidência do feixe de laser) das amostras DTW4, DTW10, STW4W10, STW10, STW4, das quais pode ser percebida a grande diferença da espessura entre as amostras que tiveram deposição de filme de sol-gel II pela técnica de recobrimento por mergulhamento (DTW__) e pelo recobrimento por giramento (STW__).

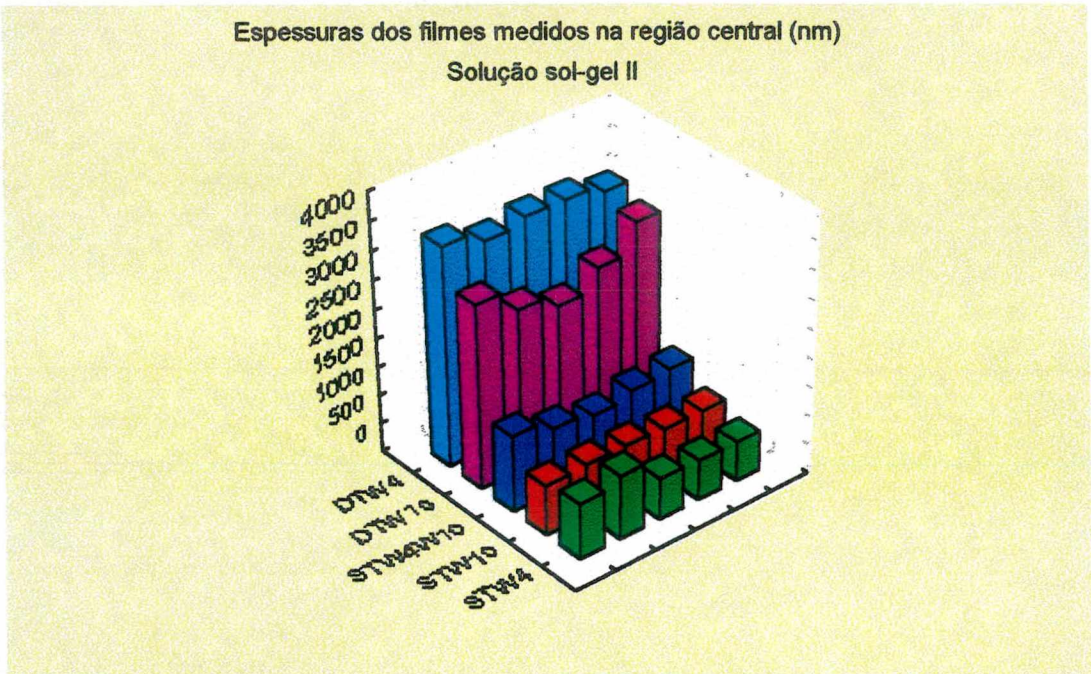


Figura 5.15 - Gráfico de colunas tridimensional da espessura dos filmes de sol-gel II recobertas pelas técnicas de recobrimento por mergulhamento e por giramento.

As figura 5.16 mostra o gráfico de colunas tridimensional das medidas da espessura dos filmes na região central (zona de incidência do feixe de laser) das amostras que tiveram deposição de solução sol-gel II somente pela técnica de recobrimento por mergulhamento (DTW__), e a figura 5.17, das amostras feitas pela técnica de giramento (STW__). A figura 5.18 mostra um gráfico de colunas bidimensional da espessura dos

filmes das amostras STW10 e STW4W10, comparando as espessuras entre centro e canto da lâmina.

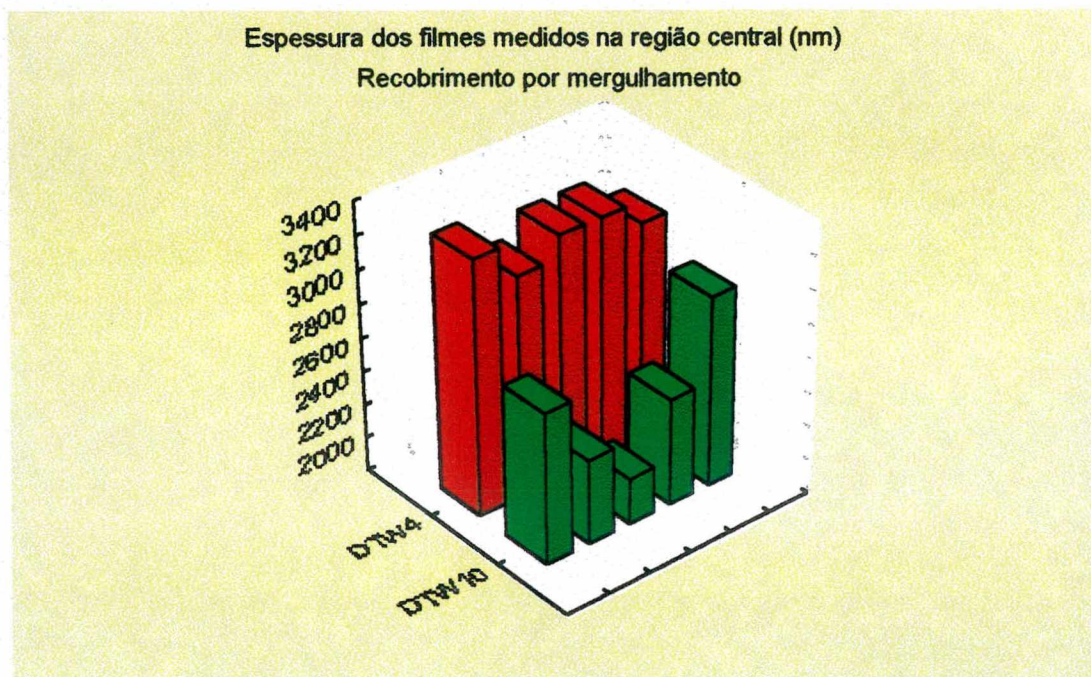


Figura 5.16 - Gráfico de colunas tridimensional da espessura dos filmes de sol-gel II recobertas por mergulhamento. Amostras DTW4 e DTW10.

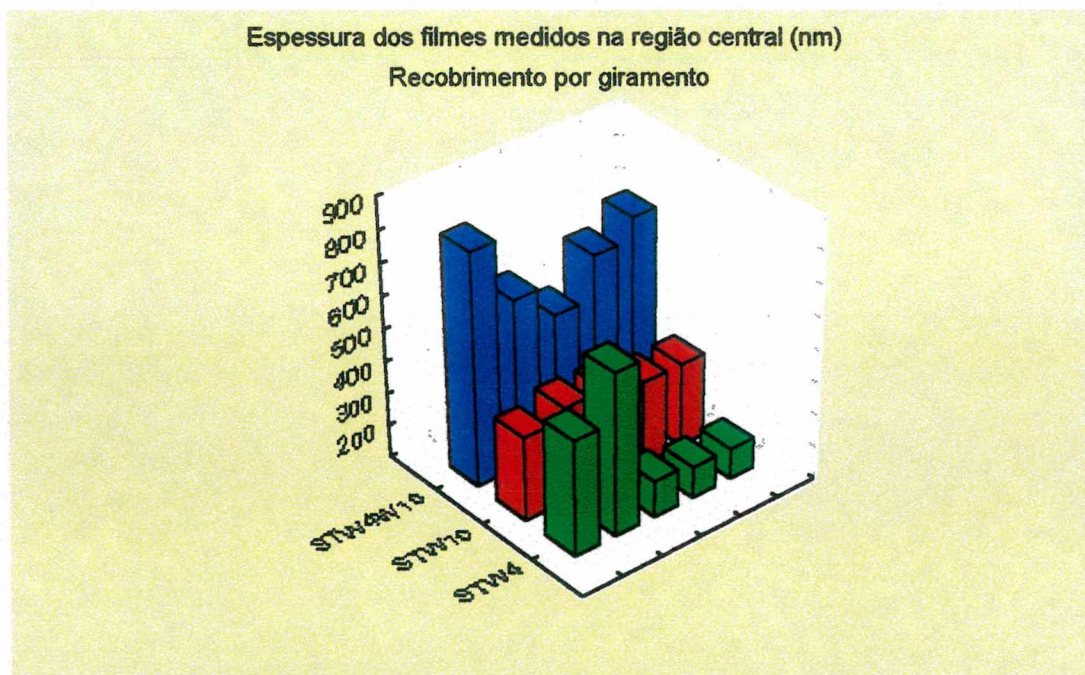


Figura 5.17 - Gráfico de colunas tridimensional da espessura dos filmes de sol-gel II recobertas por giramento. Amostras STW4, STW10 e STW4W10.

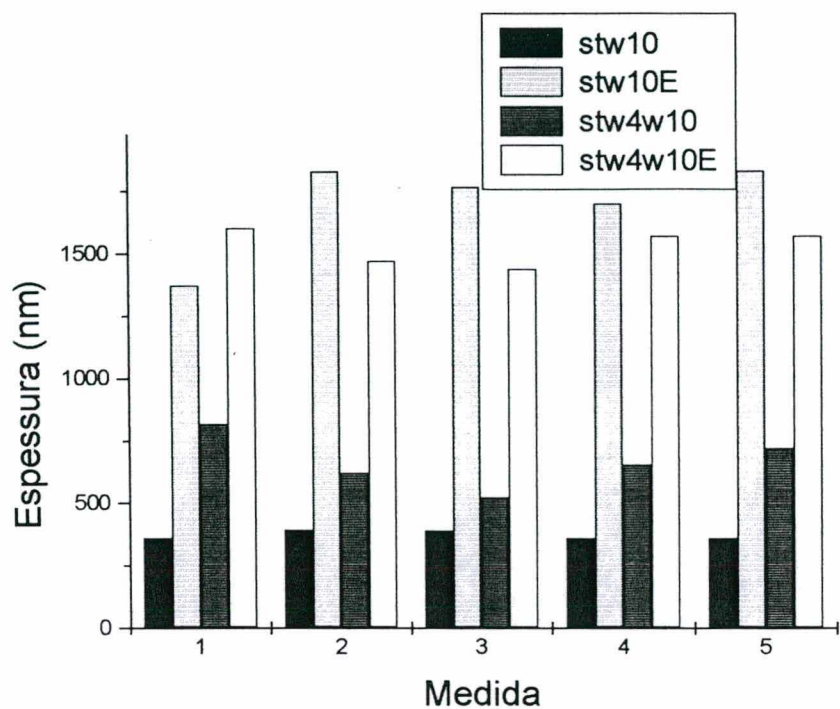


Figura 5.18 - Gráfico de colunas bidimensional da espessura dos filmes de sol-gel II entre o centro e a extremidade das amostras STW10 e STW4W10. No gráfico, a letra E representa extremidade.

A homogeneidade dos filmes depende de muitos fatores como:

1. A viscosidade da solução, que é fortemente influenciada pela taxa de evaporação do etanol. Esta taxa depende da velocidade linear da superfície das lâminas que é uma função de posição, quando se trata do processo de recobrimento por giramento, visto que a velocidade é função do raio (variável) e da velocidade angular (constante), $v = \omega.r$, regendo a evaporação. Assim, parte da solução sol-gel que está mais afastado em relação ao centro, tem maior taxa de evaporação do que no centro. No processo de recobrimento por mergulhamento a viscosidade da solução é praticamente invariável, porque a velocidade linear da superfície da amostra é constante durante o puxamento;
2. No processo de recobrimento por mergulhamento há uma competição entre forças em quase todo meio de puxamento como a força gravitacional, forças oriundas da

tensão superficial na concavidade do menisco, forças de disjunções e junções e outras forças resultantes. A resultante destas forças mantém fixo a concentração do semicondutor dopado ao longo do substrato. No processo de recobrimento por giramento, a força resultante é variável ao longo do raio. Isto foi observado nas amostras. Ocorreu variações de espessura e de concentração de PbS entre o centro do substrato e a parte mais externa (canto), figura 5.18.

Pelas figuras 5.15, 5.16, 5.17 e 5.18, pode-se ver que as técnicas de recobrimento produzem filmes com espessuras totalmente diferentes, entretanto foi utilizado o método estatístico ANOVA, que usa a distribuição F, para análise das espessuras destes filmes e, somente nas extremidades dos filmes recobertos por giramento as espessuras são significativamente iguais. Em relação a espessura no centro das amostras, região da incidência do laser, somente as amostras STW10 e STW4 mostraram ser iguais. Isto, considerando um nível de significância de 5% ($\alpha = 5\%$), que é a probabilidade rejeitar a hipótese de que as espessuras dos filmes são iguais, quando na realidade é verdadeira. Este método estatístico e seus resultados podem ser vistas no apêndice E.

5.1.4 - Refletividade e susceptibilidade não-linear de terceira ordem.

A figura 5.19 mostra o gráfico da refletividade médias das amostras medidas, onde se observa que o valor da refletividade média da amostra padrão CS₂ é bem mais elevado que das amostras de nanopartículas de PbS e de etanol. A figura 5.20 mostra o gráfico da refletividade das amostras medidas sem a presença da amostra padrão. Deste gráfico pode-se observar a variação da refletividade média, sendo que, para as amostras E1000W4, E1500W4, E0125W10, E0250W10, os valores medidos estão na faixa entre $1,24 \cdot 10^{-5}$ a $4,15 \cdot 10^{-6}$, cujos valores de banda proibida de energia estão entre 2,95 eV a 2,54 eV.

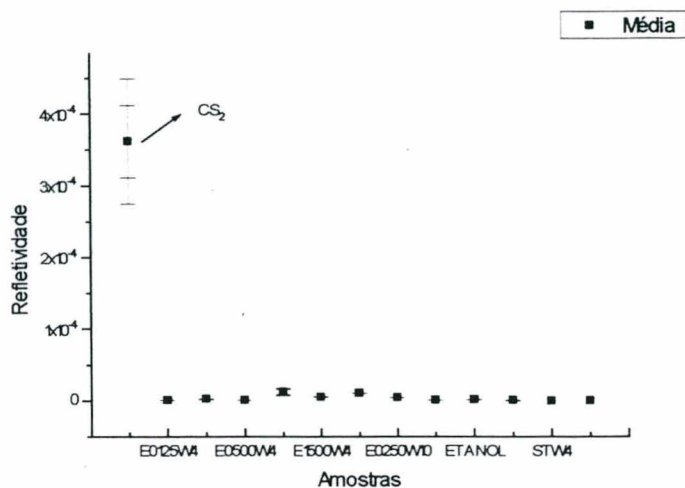


Figura 5.19 - Refletividade das amostras medidas.

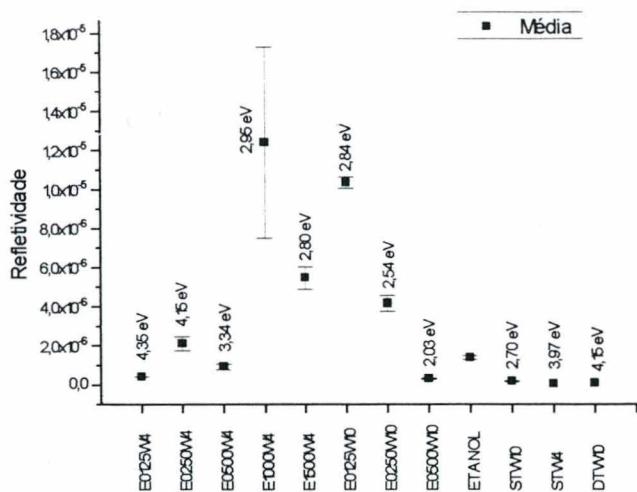


Figura 5.20 - Refletividade das amostras com nanopartículas de PbS e etanol.

Na determinação da susceptibilidade não-linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$ das amostras de nanopartículas de PbS em solução etanólica foi preciso considerar o efeito da refletividade do etanol, por isto, fez-se a diferença entre o valor calculado de q das amostras e o valor de q do etanol. As refletividades, os valores da susceptibilidade não-

linear de terceira ordem das amostras de nanopartículas de PbS e as devidas incertezas estão tabela 5.4. Para as amostras com sol-gel não foi determinado as incertezas em virtude dos filmes apresentarem irregularidades da espessura e pela falta de exatidão da espessura do filme no local que houve a incidência do feixe de laser.

AMOSTRA	Refletividade Média	q	$q - q_{\text{etanol}}$	$ \chi^3 (\text{esu})$	INCERTEZA
CS ₂	$3,60 \cdot 10^{-4}$			$2,9 \cdot 10^{-12}$	
E0125W4	$4,152 \cdot 10^{-7}$	0,04216	-0,01990	$4,03 \cdot 10^{-14}$	$4,319 \cdot 10^{-15}$
E0250W4	$2,098 \cdot 10^{-6}$	0,11717	0,05510	$1,115 \cdot 10^{-13}$	$2,114 \cdot 10^{-14}$
E0500W4	$9,278 \cdot 10^{-7}$	0,11503	0,05296	$1,072 \cdot 10^{-13}$	$1,907 \cdot 10^{-14}$
E1000W4	$1,239 \cdot 10^{-5}$	0,76646	0,70439	$1,426 \cdot 10^{-12}$	$3,807 \cdot 10^{-13}$
E1500W4	$5,457 \cdot 10^{-6}$	1,11425	1,05218	$2,129 \cdot 10^{-12}$	$1,164 \cdot 10^{-13}$
E0125W10	$1,034 \cdot 10^{-5}$	0,67469	0,61263	$1,24 \cdot 10^{-12}$	$2,092 \cdot 10^{-14}$
E0250W10	$4,148 \cdot 10^{-6}$	1,53775	1,47568	$2,986 \cdot 10^{-12}$	$1,494 \cdot 10^{-13}$
E0500W10	$3,118 \cdot 10^{-7}$	3,96808	3,90602	$7,905 \cdot 10^{-12}$	$1,336 \cdot 10^{-12}$
ETANOL	$1,387 \cdot 10^{-6}$	0,06207	0		
STW10	$1,731 \cdot 10^{-7}$	0,03835	0,03835	$2,087 \cdot 10^{-10}$?
STW4	$3,822 \cdot 10^{-8}$	0,01311	0,01311	$8,006 \cdot 10^{-11}$?
DTW10	$5,963 \cdot 10^{-8}$	0,01811	0,01811	$1,474 \cdot 10^{-11}$?

Tabela 5.4 - Valores da refletividade, $\chi^{(3)}$ e a incerteza.

Pode-se observar da tabela 5.4 que o valor de $\chi^{(3)}$ aumenta com o aumento da concentração de PbS em solução, tanto para partículas menores ($W = 4$), quanto para partículas maiores ($W = 10$). Entretanto, as amostras E1000W4, E1500W4, E0125W10, E0250W10 têm valores aproximados de susceptibilidade não-linear de terceira ordem. Também pode ser visto da tabela 5.4 que a amostra E0250W10 apresenta $\chi^{(3)} = 2,98 \cdot 10^{-12}$ cujo valor aproxima-se da amostra padrão CS₂. A figura 5.21 mostra os valores de $\chi^{(3)}$ das amostras etanólicas de PbS em função da concentração.

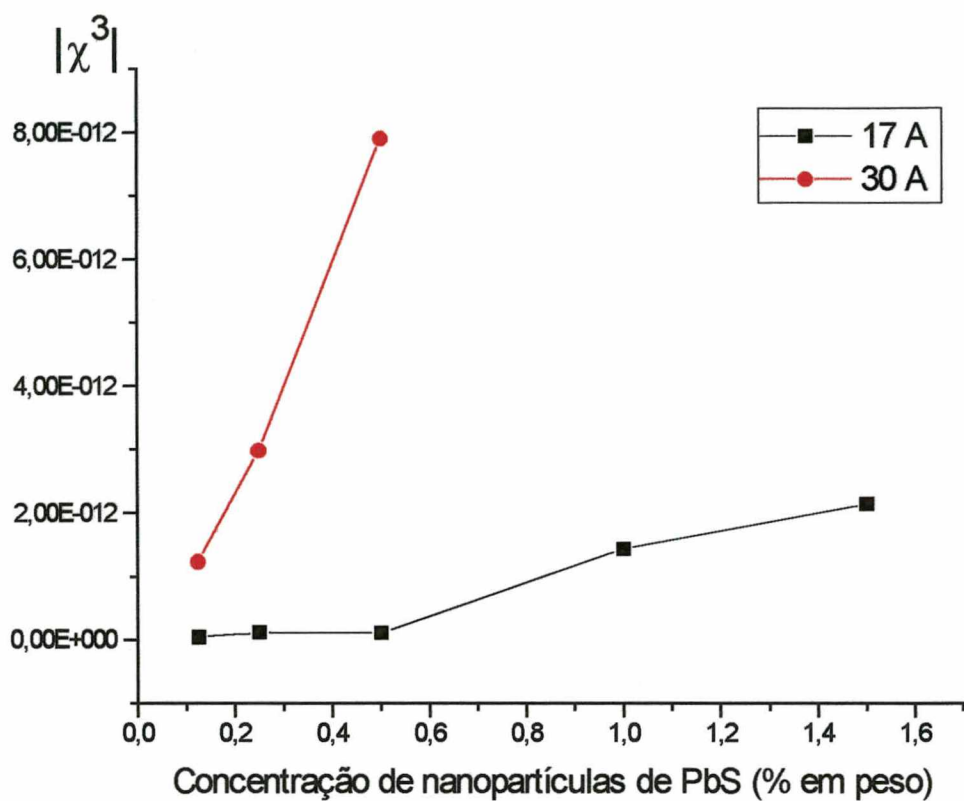


Figura 5.21 - Susceptibilidade não-linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$ de nanopartículas de PbS em função da concentração.

6 - CONCLUSÕES.

1. Demonstramos a possibilidade de se utilizar a técnica de micelas reversas para obter nanopartículas estáveis de PbS com tamanhos variando de 17 Å até 30 Å.
2. Nenhuma das amostras com nanopartículas de PbS exibiu uma estrutura espectral característica, ou seja, não foram observadas nenhuma diferença drástica na energia de banda proibida nas partículas de PbS cobertas por agente estabilizante. Observamos que a amostra A07, que não contém AES e nem APS, tem uma faixa espectral similar e próxima das amostras contendo AES e APS. O espectro de absorção de partículas de PbS cobertas por SM dispersas em heptano é quase similar àquelas em micelas reversas. Isto indica que a eliminação de AOT ligados na superfície da gota não produz fortes mudanças no espectro das partículas de PbS.
3. O radical orgânico, etil e metil do APS (3-aminopropiltriétoxisilano) e do AES (2,3-aminoetilaminopropiltrimetoxisilano) respectivamente, são solúveis em heptano. As partículas descobertas por estes agentes estabilizantes segregam da fase heptano e as partículas cobertas por eles, dispersas na fase heptano, produzem soluções claras.
4. Embora o tamanho das partículas de PbS é controlado principalmente pelo conteúdo de água, no mais alto conteúdo de água ($W = 10$), o tamanho de partícula aumentou também pelo aumento da concentração do APS, visto que houve diminuição do valor da energia de banda proibida (fig. 4.2 e tabela 4.3).
5. Todas as soluções preparadas com AES (2,3-aminoetilaminopropiltrimetoxisilano) como SM tornaram-se estáveis em etanol por tempo longo. Entretanto, quando o SM foi APS (3-aminopropiltriétoxisilano), somente uma amostra, com partículas grandes ($W = 10$), ficou estável durante 3 meses. Nas outras, as partículas de PbS foram decantando-se. Quando foi feita a mistura da solução sol I, preparadas com 0,25 M de AOT, com a solução gel I, ocorreu a precipitação das partículas de PbS. Isto indicou

que a condensação dos grupos alcoólicos de amino silanos pela reação com os grupos hidrolisados da solução sol-gel, desfavoreceu as ligações com os átomos na superfície das partículas. A presença de dois átomos de nitrogênio do AES, para cada átomo de chumbo no cristal, evitou suas rupturas (figura 4.3), dando estabilidade também nas soluções etanólicas.

6. A concentração de nanopartículas de PbS em etanol influenciou a energia de banda proibida. Tanto para partículas menores ($D = 17 \text{ \AA}$), como as que foram sintetizadas com $W = 4$, quanto para partículas maiores ($D = 30 \text{ \AA}$), $W = 10$, com AES, foi achado energia (E_g) mais elevado para baixas concentrações e menor energia para concentrações mais elevadas, sendo que a partir da concentração de 2% (em peso) de PbS os valores de energia tornaram-se constantes. Isto pode estar associado a uma formação defectiva do cristal e também pelo seu tamanho. A medida que aumenta a concentração de nanopartículas de PbS em etanol, pode ocorrer colisões entre elas facilitando as ligações químicas entre os átomos de Pb e de S nas células defectivas, conforme mostra a figura 5.9. Também observamos uma tendência dos cristais se aglutinarem em baixas concentrações, aumentando o tamanho das mesmas, mas após uma determinada concentração, as partículas se desaglutinam, provavelmente devido a movimentos Brownianos, mostrando que o AES é um bom agente estabilizador da partícula, mostrado pela figura 5.4.
7. O tamanho médio das nanopartículas de PbS, que foram sintetizadas com conteúdo de água $W = 4$, é de $17 \pm 3 \text{ \AA}$. Considerando que o parâmetro de rede de uma célula unitária de PbS é aproximadamente 6 \AA , pode-se deduzir que o cristal formado é composto por aproximadamente 80 células unitárias. O valor determinado experimentalmente é muito próximo de resultados dos estudos de PILENI ET AL [20, 21, 23, 33, 34] que atribui o diâmetro médio da partícula a W pela equação $D_w = 3 \cdot W$ (\AA), onde D_w é o diâmetro médio da partícula sintetizada com conteúdo de água W . Não foi feita análise de raio-X para as nanopartículas que foram sintetizadas com conteúdo de água $W = 10$, mas das análises de absorção em que se determinou o valor de energia de banda proibida para diferentes amostras etanólicas e de posse da equação

que rege a tendência da energia de banda proibida em função da concentração de nanopartículas de PbS em etanol, $E_{gW=10} = 1,74 + 1,11 \cdot e^{-(X-0,13)/0,32}$, e $D_w = 3 \cdot W$ pode-se dizer que o diâmetro médio das nanopartículas sintetizadas com $W = 10$ é de 30 Å. GACOIN ET AL [36] observaram diâmetro médio de 30 Å para nanopartículas de PbS para um valor de energia de banda proibida de 1,73 eV.

8. Tratando-se de deposição de solução sol-gel pelas técnicas de recobrimento, observamos que os filmes recobertos por mergulhamento apresentaram maior homogeneidade da espessura ao longo do substrato, de modo que foi gerado um filme com perfil linear, enquanto que, no processo de recobrimento por giramento, a espessura do filme apresentou um perfil parabólico e irregular ao longo do substrato, causadas, provavelmente, pela rápida evaporação do etanol e por desbalanceamento do sistema. As imagens obtidas do microscópio eletrônico de varredura e o método estatístico anova mostrou que as espessuras dos filmes sol-gel por mergulhamento e por giramento são diferentes, visto que, na primeira técnica os filmes são mais homogêneos e mais espessos.
9. Observamos que os valores medidos da susceptibilidade não-linear de terceira ordem das amostras, aumenta com a concentração de nanopartículas de PbS, tanto para nanopartículas pequenas ($D = 17$ Å), quanto para nanopartículas maiores ($D = 30$ Å). Isto pode ser observado nas soluções etanólicas E1000W4, E1500W4, E0125W10, E0250W10, cujos valores de $\chi^{(3)}$ estão na faixa entre $1,426 \cdot 10^{-12}$ esu a $2,986 \cdot 10^{-12}$ esu e nas amostras com filmes sol-gel, embora que, nestes últimos, não foi determinado a incerteza. Desta forma, tanto a concentração de nanopartículas de PbS, quanto o tamanho destas, influencia o valor de $\chi^{(3)}$ para comprimento de onda de 532 nm.

7 - SUGESTÕES DE CONTINUIDADE.

1. Vetrificação dos filmes sol-gel através de tratamento térmico e determinação da susceptibilidade de terceira ordem não-linear neste estado;
2. Verificação da histerese de fase vítrea com nanopartículas de PbS com aumento da intensidade do feixe bomba do laser (estudo do fotoescurecimento);
3. Estudo da susceptibilidade de quinta e sétima ordem não-linear para nanopartículas de PbS ($|\chi^5|$, $|\chi^7|$);
4. Determinação do tamanho da partícula de pó de PbS sintetizado com conteúdo de água $W = 10$ pela técnica de difração de raio-X;
5. Determinação do tamanho de partículas de PbS utilizando outros métodos como microscopia de tunelamento, ciclotron e outros;
6. Obtenção de nanopartículas de materiais semicondutores como GaAs, Ag₂S; Bi₂S₃, InAs e de materiais com propriedades ferroelétricas como PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O₃ e outros pelo método de micelas reversas;
7. Estudo dos estados eletrônicos em nanopartículas de materiais semicondutores com rede cristalina defectivas;
8. Estudo e obtenção de nanopartículas de PbS ou outro material semicondutor como CdS, CdSe, envoltos por uma camada metálica como ouro e prata;
9. Estudo quantitativo e qualitativo de filmes de sol-gel pela técnica de recobrimento por mergulhamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LOSEKANN, C. R. Crescimento de monocristais de cobre pela técnica Czochralski e projeto de câmara czochralski para crescimento de compostos semicondutor III-V. Porto Alegre, UFRGS: PPGEMM, 1992. 139p. Dissertação (Mestrado em Engenharia).
2. MCLELLAN, G. ; SHAND, E. Glass engineering handbook. 3^a ed. NY, McGraw-Hill Book Company, 1984.
3. LICCIULLI, G. De.; MASSARO, C.; TAPFER, L.; CATALANO, M.; BATTAGLIN, G., MENEGHINI, C.; and MAZZOLDI, P. Silver nanocrystals in silica by sol-gel processing. Journal of Non-crystalline Solids. v.194: p.225-234, 1996.
4. ERATO - Exploratory Research for Advanced Technology, JRDC, 1995.
5. TECHNICAL PROCEEDING (TECHNICAL EVALUATION MEETING), Preparation of PbS and Au-coated PbS particles in reverse micelles. Nonlinear optical properties. Osaka: JICA-ONRI, AIST. julho, 1994.
6. TELECOM RESEARCH LABORATORIES. Australian Telecommunications Corporation, 1990.
7. MEARS, R. J., REEKIE, L., JAUNCEY, I. M., and PAYNE, D. N. Low-noise erbium-doped fibre amplifier operating at 1.54 μm . J. Electron. Lett., v.23: p.1026-1028, 1987.
8. DIGONNET, M. J. Rare earth doped fiber lasers and amplifiers. N.Y, Marcel Dekker, Inc. v.37. 1993.

9. LAUDISE, R. A.; SNITZER, E.; HUGGINS, R. A.; GIORDMAINE, J. A.; WACHTMAN JR., J. B. Annual review of materials science. Keynote topic: optical materials. Palo Alto, Annual Review, Inc. v.23. 1993
10. SALEH, B. S. A.; TEICH, M. C. Fundamentals of photonics. N.Y., John Wiley & Sons, Inc. 1991.
11. CALLISTER Jr., W. D. Materials science and engineering: an introduction. 3^a. ed. N.Y, John Wiley & Sons, Inc. 1994.
12. MELLO, H. A.; BIASI, R. S. Introdução à física dos semicondutores. São Paulo, Edgard Blücher, 1975.
13. PELELLA, G. A. Teoria dos quanta: considerações filosóficas. São Luis, UFMA/PPPG, 1990.
14. PEYGHAMBARIAN, N.; KOCH, S. W.; MYSYROWICS, A. Introduction to semiconductor optics. New Jersey, Prentice Hall, Inc, 1993.
15. GRUNDMANN, M.; CHRISTEN, J.; LEDENTSOV, N. N; BÖHRER, J.; and BIMBERG, D. Ultranarrow luminescence lines from single quantum dots. Phys. Rev. Lett. v.74: p.4043, 1995.
16. LEONARD, D.; KRISHNAMURTHY, M.; FAFARD, S.; MERZ, J. L; AND PETROFF, P. M. Molecular-beam epitaxy growth of quantum dots from strained coherent uniform islands of InGaAs on GaAs . Journal Of Vacuum Science & Technology. v.12: p.1063, 1994.
17. REAVES, C. M; BRESSLERHILL, V.; VARMA, S.; WEINBERG W. H. Characterization of MOCVD-grown InP on InGaP/GaAs (001). J. Surface Science, 20, v.326: n.3. p.209-217, March, 1995.

-
18. **ALIVISATOS, A. P.** Semiconductor nanocrystals, MRS Bulletin, p.23-32, 1995.
 19. **LAGO, A.** Generation of coherent tunable radiation in the extreme ultraviolet by nonlinear freequency mixing of pulsed dye laser radiation in rare gases. Fakultät für Physik, Universität Bielfeld. (mai). 1987. 160p. (Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades).
 20. **PILENI, M. P.** Reverse micelles as microreactors. J. Phys. Chem. v.97: p.6961-6973, 1993.
 21. **PILENI, M. P.; ZEMB, T. and PETIT, C.** Solubilization by reverse micelles: solute localization and strucuture perturbation. Chemical Physics Letters. v.118: n.4. p.414-420, August, 1985.
 22. **STEIGERWALD, M. L. ET ALLI.** Surface derivatization and isolation of semicondutor cluster molecules. J. Am. Chem. Soc. 110. p.3046-3050, 1988.
 23. **MOTTE, L.; BILLOUDET, F; and PILENI, M. P.** Synthesis in situ of nanosize silver sulphide semiconductor particles in reverse micelles. Journal of Materials Science. v.31: p.38-42, 1996.
 24. **BRINKER, S. J.; SCHERER, G. W.** Sol-gel science: the physicis and chemistry of sol-gel processing. New York, Academic Press, Inc. 1990.
 25. **FLOCH, H. G.; PRIOTTON, J. J.** Colloidal sol-gel optical coating, Ceramic Bulletin, v.69: n 7, p.1141-1143, 1990.
 26. **BRINKER, C. J., HURD, A. J., SCHUNK, P. R., FRYE, G. C., and ASHLEY, C. S.** Review of sol-gel thin film formation. J. Non-Crystalline Solids. 147 & 148. p.424-436, 1992.

27. **SCRIVEN, L. E.; BRINKER, C. J.; CLARK, D. E.; and ULRICH, D. R.** Better ceramics through chemistry. 3^a ed. , Pittsburgh. Mat. Res. Soc. p.717-729, 1988.
28. **BORNSIDE. D. E.; MACOSKO, C. W.; and SCRIVEN L. E. J.** Imaging Tech. v.13: p.122-129, 1987.
29. **SUKANEK, P. C.** Dependence of film thickness on speed in spin coating. J. Electrochem. Soc. v.138: n.6, 1991.
30. **TAKADA, T., YANO, T., YASUMORI, A. and MACKENZIE, J.** Preparation of quantum-size CdS-doped Na₂O-B₂O₃-SiO₂ glasses with high non-linearity. Journal of Non-crystalline Solids. 147&148: p.631-635, 1992.
31. **KADONO, K., SAKAGUCHI, T., MIYA, M., MATSUOKA, J.,** Optical non-linear property of Au colloid-doped glass and the laser irradiation stability. Journal of Materials Science: Materials in Eletronics. v.4: p.59-61, 1993.
32. **De SANCTIS, O., KADONO, K., TANAKA, H., SAKAGUCHI, T.** Synthesis of PbS semiconductor Microcrystallites in situ in reverse micelles. Mat. Res.Soc. Symp. Proc. v.358: p.253-258, 1995.
33. **MOTTE, L., C. PETIT., BOULANGER, L., LIXON, P. and PILENI, M. P., LAGMUIR.** Synthesis of cadmium sulfide in situ in cadmium bis(hexyl) sulfosuccinate reverse micelle: polydispersity and photochemical reaction. J. Phys. Chem. v.8: p.1049-1053, 1992.
34. **MOTTE, L., BILLOUDET, F., PILENI, M. P.** Self-assembled monolayer of nanosized particles differing by their sizes. J. Phys. Chem. v.99: p.16425-16429, 1995.

35. CIZERON, J., PILENI, M. P. Solid solution of $\text{Cd}_y\text{Zn}_{(1-y)}\text{S}$ nanosize particle made in reverse micelles. J. Phys. Chem. p.17410-17416, 1995.
36. GASCOIN, T., BOILOT, J. P., GANDAIS, M., RICOLLEAU, C. and CHAMORRO, M. Transparent sol-gel matrices doped with quantum sized PbS particles. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. v.358: p. 247-252, 1995.
37. STEIGERWALD, M. L., ALIVISATOS, A. P., GILSON, J. M., HARRIS, T. D., KORTAN, R., MULLER, A. J., THAYER, A. M., DUNCAN, T. M., DOUGLASS, D. C. and BRUS, L. E. Surface serivation and isolation of semiconductor cluster molecules. J. Am. Chem. Soc. v.110: p.3046-3050, 1988.
38. BOILOT, J. P., COLOMBAN, O. and BLANCHARD, N. J. Solid State Ionics 9/10. p.639, 1983.
39. GACON, T., TRAIN, C., CHAPUT, F., BOILOT, J. P. Optical properties and structural characteristics of semiconductor - doped oxide gels. Sol-Gel Optics II, SPIE 1758, p.565-569, 1992.
40. NOGAMI, M., ZHU, Y., TOHYAMA, Y., and NAGASAKA, K.. Preparation and nonlinear optical properties of quantum-sized CuCl-doped silica glass by the sol-gel process. J. Am. Ceram. Soc. v.74: [1], p.238-240, 1991.
41. JAIN, R. K. and LIND, R. C. Degenerate four-wave mixing in semiconductor-doped glasses. J. Opt. Soc. Am. v.73: [5], p.647-653, 1983.
42. ESUMI, K., SATO, N., TORIGOE, K., and MEGURO, K.. Size control of gold particles using surfactants. J. Colloid and Interface Science. v.149: [1], p.295-299, 1992.

43. **FRENS, G. .** Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. J. Nature Physical Science. v.241: [1], p.20-22, 1973.
44. **SATO, N., HASEGAWA, H., and TSUJII, K.** Photoinduced coagulation of Au nanocolloids. J. Phys. Chem. v.98: p.2143-2147, 1994.
45. **TECHNO JAPAN**. A Monthly Review of Japanese Technology and Industry. Fuji Technology Press Ltd. Tokio. v.30: [4], p.89, 1997.
46. **PHOTONICS SPECTRA**. Quantum dots promise a new dimension for semiconductors lasers. May, 1997.
47. **PHOTONICS SPECTRA**. Quantum dots lasers emerge from semiconductor rejects. February. 1997.
48. **SZE, S. M.** Physics of semiconductor devices. 2nd ed., John Wiley & Sons, NY, p.868, 1981.
49. **MOTTE, L., BILLOUDET, F., PILENI, M. P.** Synthesis in situ of nanosize silver sulphide semiconductor particles in reverse micelles. J. of Materials Science. v.31: p.38-42, 1996.
50. **PERSANS, P., D, AN TU, WU, Y, J, LEWIS, M.** Size-distribution-dependent optical properties of semiconductor microparticle composites. J. Opt. Soc. Am. B. v.6: [4], p.818-823, April, 1989.
51. **WANG, Y, HERRON, N.** Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties. J. Phys. Chem. v95: p.525-532, 1991.

52. **KATSIKAS, L. EYCHMÜLLER, A., GIERSIG, M. WELLER, H.** Discrete excitonic transitions in quantum-sized CdS particles. Chemical Physics Letters, v.172: n.3,4, September, 1990.
53. **DAWNAY, E. J., FARDAD, M. A., GREEN, M., HOROWITZ, F., YEATMAN, E. M., ALMEIDA, R. M., VASCONCELOS, H. C., GUGLIERMIT, M., MARTUCCI, A.** Control and characterization of microstructure in sol-gel films for optical device applications. Advanced Materials in Optic, Eletro-Optics and Communications Technologies. p.55-62, 1995.
54. **MURRAY, C. B., NIRMAL, M., NORRIS, D. J., and BAWENDI, M. G.** Synthesis and structural characterization of II-VI semiconductor nanocrystallites (quantum dots). Z. Phys. D. p.231-2333, 1993.
55. **NÁRAY-SZABÓ, I.** Inorganic crystal chemistry. Budapest, Akadémia Kiadó. p.461, 1969.
56. **da FONSECA, M, R.** Química integral. São Paulo, Ed. FTD S.A.. 1993.
57. **YEATMAN, E. M., GREEN, M., DAWNAY, E. J., FARDAD, M. A., HOROWITZ, F.** Characterization of microporous sol-gel films for optical device applications. Journal of Sol-Gel Science and Technology, Eletro-Optics and Communications Technologies. p.711-762, 1995.
58. **WEAST, R, C.** CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton, CRC Press, Inc., 1989.
59. Catálogo. Wako Pure Chemical Industries ltda. 1996.
60. **GIECK, K.** Manual de fórmulas técnicas. 3ª Ed. São Paulo, Ed. Hemus Ltda. 1986.

61. **YANAGIDA, S., ENOKIDA, T., SHINDO, A., SHIRAGAMI, T., OGATA, T., FUKUMI, T., SAKAGUCHI, T., MORI, H., SAKATA, T.** Preparation of quantized -CdS doped poly(methylmethacrylate) films. Optical and morphological properties. Chemistry letter. v10: p.1337, 1990.
62. **OHTSUKI, C., AOKI, Y., KOKUBO, T., BANDO, Y., NEO, M., NAKAMURA, T.** Transmission electron microscopic observation of glass-ceramic A-W and apatite layer formed on its surface in a simulated body fluid. Journal of the Ceramic Society of Japan, v.103: [5], p.449-454, 1995.
63. **SPIERINGS, G. A. C. M., ULENAERS, M. J. E., KAMPSCHÖER, G. L. M., VAN HAL, H. A. M., and LARSEN, P. K.** Preparation and ferroelectric properties of $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ thin films by spin coating and metalorganic decomposition. J. App. Phys. v.70: n.4, p.2290-2298, 1991.
64. **MUKHERJEE, K., NARENDRA, B. DAHOTRE and WAKADE, C.** Pulse laser induced shear band formation and fracture in a metallic glass. J. Mat. Sc. p.141-158, 1988.
65. **SANTOS, J. N.** Desenvolvimento de metais duros sem cobalto. Florianópolis, UFSC: CPGEM, 1990. p.162. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica).
66. **GULIAÉV, A. P.** Metalografia. Moscou: Editora Mir. v.1: 368p, 1978.
67. **THÜMMLER, F. and OBERACKER, R.** Introduction to powder metallurgy. Cambridge: The University Press. v.1: 669p, 1993.
68. **SPIEGEL, M. R.** Estatística. 5^a. ed. S.P., Ed. Mc-Graw-Hill do Brasil Ltda. 1972.
69. **LOURENÇO Filho, R. C. B.** Controle estatístico de qualidade. 2^a. ed. S.P., Ed. LTC S.A. 223p, 1984.

70. **DUCKWORTH, W. E.** Statistical techniques in technological research. 1^a. ed. London, Ed. Methuen & Co. Ltd. 1968.
71. **MEYER, P. L.** Probabilidade, aplicações à estatística. 1^a. ed. Rio de Janeiro, Ed. Ao Livro Técnico S.A. 1973.
72. **BOWKER, A. H., LIEBERMAN, G. J.** Engineering statistics. 1^a. ed. N. J., Ed. Prentice-Hall, Inc. 581p, 1959.
73. **SARID, D., RHEE, B., MCGINNIS, B., SANDROFF, C.** Degenerate four-wave mixing from layered semiconductor clusters in the quantum size regime. App. Phys. Lett, v.49: [18], p.2290-2298, November, 1991.
74. **SCHÄFER, W., JAHNKE, F., RINK, S.** Many-particle effects of transient four-wave mixing signals in semiconductors. Physical Review B. v.47: n.3, p.1217-1220, January, 1993.
75. **MITSUNAGA, M., SHINOJIMA, H., KUBODERA, K.** Laser annealing effect on carrier recombination time in CdS_xSe_{1-x}-doped glasses. J. Opt. Soc. Am. B. v.5: n.7, p.1448-1452, July, 1988.
76. **HALL, D. W., BORRELLI, N. F.** Absorption saturation in commercial and quantum-confined CdS_xSe_{1-x}-doped glasses. J. Opt. Soc. Am. B. v.5: n.8, p.1650-1654, August, 1988.
77. **SHINOJIMA, H., YUMOTO, J., UESUGI, N., OMI, S. and ASAHARA, Y.** Microcrystallite size dependence of absorption and photoluminescence spectra in CdS_xSe_{1-x}-doped glasses. App. Phys. Lett. v.55: [15], p.1519-1521, October, 1989.

78. SIPE, J. E., GHAHRAMANI, E. Nonlinear optical response of semiconductors in the independent-particle approximation. Physical Review B. v.48: n.16, p.11.705-11.722, October, 1993.
79. HORAN, P., BLAU, W. Optical nonlinear of a proposed quantum-confined semiconductor colloid. J. Chem. Phys., v.92, n.7, p.4.139-4.144, April, 1990.
80. ACIOLI, L. H., GOMES, A. S. L., LEITE, J. R. R. Measurements of high-order optical nonlinear susceptibilities in semiconductor-doped glasses. App. Phys. Lett. v.53: n.19, p.1788-1790, November, 1988.
81. ACIOLI, L. H., GOMES, A. S. L., LEITE, J. R. R., ARAUJO, C. B. Infrared to visible image frequency conversion in Cd(S, Se) glass composites. App. Phys. Lett. v.54: n.20, p.1956-1958, May, 1989.
82. EKIMOV, A. I., EFROS, A. L., ONUSHCHENKO, A. A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. Solid State Communications. v.56: n.11, p.921-924, November, 1985.
83. ROUSSINOL, P., RICARD, D., LUKASIK, J., FLYTZANIS, C. New results on optical phase conjugation in semiconductor-doped glasses. J. Opt. Soc. Am. B. v.4: n.1, p.5-13, January, 1987.
84. ROUSSINOL, P., RICARD, D., RUSTAGI, K., FLYTZANIS, C. Optical phase conjugation in semiconductor-doped glasses. J. Opt. Com. v.55: n.2, p.143-148, August, 1985.
85. NOSAKA, Y., TANAKA, K., FUJII, N. Nonlinear optical susceptibility of ultrasmall CdS particles by means of the polarization-discriminated forward degenerate four-wave mixing in a resonant region. App. Phys. Lett. v.62: n.16, p.1863-1865, April, 1993.

86. **TOMITA, M., MATSUMOTO, T., MATSUOKA, M.** Nonlinear dynamical relaxation processes in semiconductor-doped glasses at liquid-nitrogen temperature J. Opt. Soc. Am. B. v.6: n.2, p.165-170, February, 1989.
87. **WANG, Y., MAHLER, W.** Degenerate four-wave mixing of CdS/polymer composite. J. Optics communications. v.61: n.3, p.233-236, February, 1987.
88. **YANAGAWA, T., SASAKI, Y., NAKANO, H.** Quantum size effects and observation of microcristallites in colored filter glasses. App. Phys. Lettter. v.54: n.16, p.1495-11497, April, 1989.
89. **BARRET, G., POTTER, Jr., SIMMONS, J.** Quantum size effects in optical properties of CdS-glass composites. Physical Rewiew B. v.37: n.18, p.10.838-10.845, June, 1988.
90. **TOKIZAKI, T., ISHIDA, Y., YAJIMA, T.** Application of chirped pulses to the measurement of ultrashort phase relaxiotion time in a semiconductor-doped glasses. J. Opt. Com. v.71: n.6, p.355-360, June, 1989.
91. **NOGAMI, M., and NAGASAKA, K.** CdS microcrystal-doped silica glass prepared by the sol-gel process. J. of Non-Crystalline Solids. v.122: p.101-106, 1990.
92. **FUKUMI, K., CHAYAHARA, A., KADONO, K., SAKAGUCHI, T., HORINO, Y., MIYA, M., HAYAKAWA, J., SATOY, M.,** Proceedings of International Conference on Science and Technology of New Glasses. Tokyo, October, Ed. S. Sakka and N. Soga p.353, 1991.
93. **TATSU, Y., YAMAMURA, SAKAGUCHI, T., MIYA, M., FUKUMI, T., KADONO, K., OHTA, K.** Nanosecond time-resolved degenerate four-wave mixing measurements of small Pd particles: thermal phase grating analysis. J. Chem. Phys. v.104: n.4, p.1268-1271, January, 1996.

-
94. **REED-HILL, R. E.** Princípios de metalurgia-física. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois S.A., 776p, 1982.
95. **MAHAN, B. M., MYERS, R. J.** Química: um curso universitário. São Paulo, Ed. Edgard Blücher LTDA., 582p, 1993.

APÊNDICES

Apêndice A - ESTRUTURAS CRISTALINAS DE ALGUNS SEMICONDUTORES;

Apêndice B - RAIO DE BOHR E ENERGIA DE RYDBERG DO ÉXCITON;

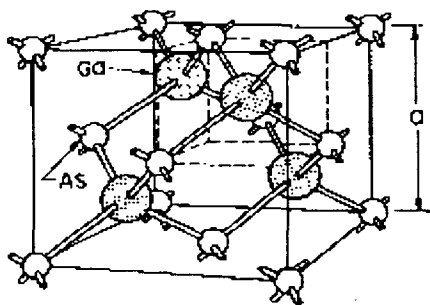
Apêndice C - MÉTODO ESTATÍSTICO ANOVA;

Apêndice D - CONSTANTES FÍSICO-QUÍMICAS.

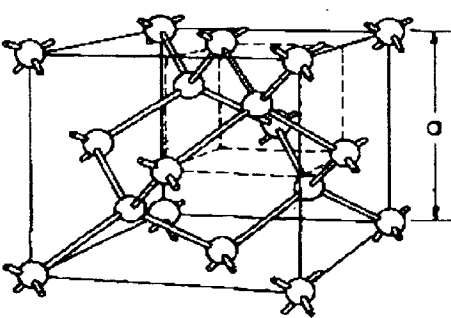
APÊNDICE A

A - ESTRUTURAS CRISTALINAS DE ALGUNS SEMICONDUTORES.

As figuras abaixo mostram estruturas cristalinas de alguns compostos semicondutores.

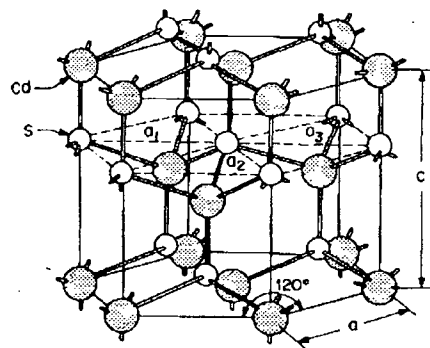


a)

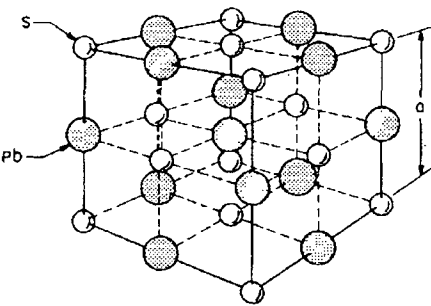


b)

Figura A.1 - Estruturas cristalinas: a) blenda de zinco (GaAs, GaP); b) Diamante (C, Ge, Si) [48].



a)



b)

Figura A.2 - Estruturas cristalinas: a) CdS; b) PbS [48].

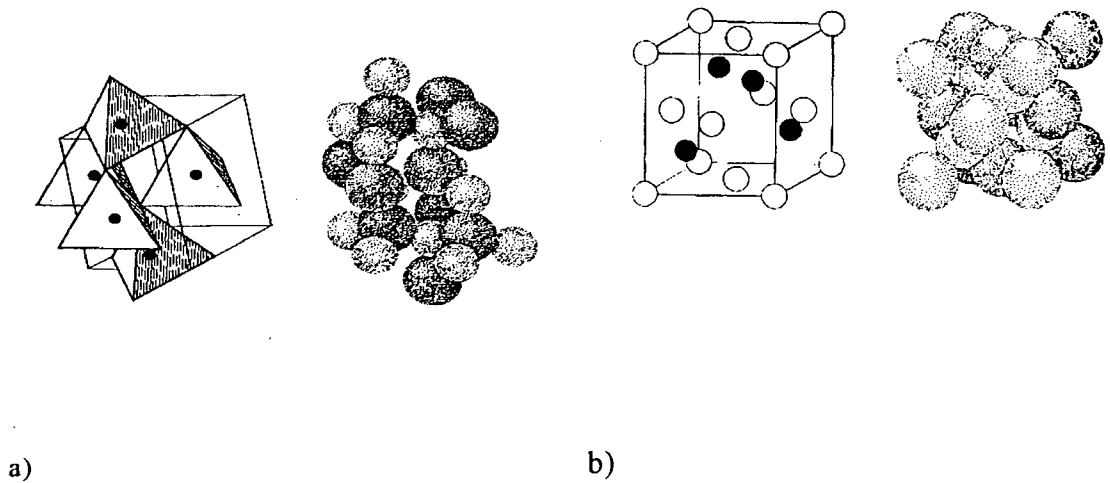


Figura A.3 - Estruturas cristalinas: a) Acoplamento de coordenações - Wurtzite (ZnS); b) Acoplamento de coordenações - Esferalite (ZnS) [55].

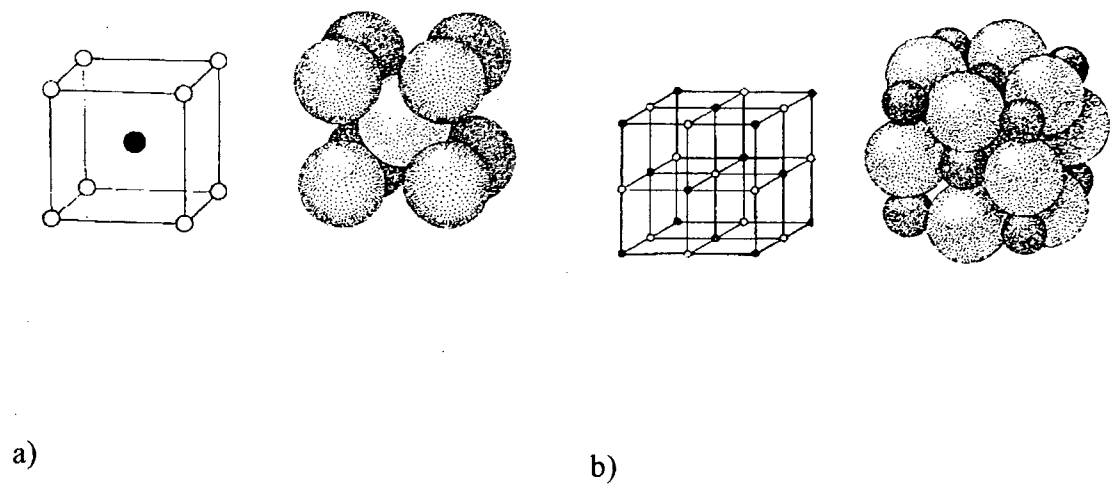


Figura A.4 - Estruturas cristalinas: a) Cúbica de corpo centrado - esferas escuras - (Cs), esferas claras - (Cl); b) Cúbica de face centrada - esferas escuras - (Na), esferas claras - (Cl) [55].

APÊNDICE B

B - RAO DE BOHR E ENERGIA DE RYDBERG DO ÉXCITON.

A tabela B.1 mostra valores calculados do raio de Bohr e energia de Rydberg para alguns compostos semicondutores.

CONSTANTES	SEMICONDUTOR							
	CdS	GaAs	PbS	PbTe	CdSe	GaP	InSb	InAs
m_e / m_o	0,21	0,07	0,25	0,17	0,13	0,82	0,0145	0,023
m_h / m_o	0,8	0,5	0,25	0,2	0,45	0,6	0,4	0,4
m_r / m_o	0,1663	0,0614	0,125	0,092	0,101	0,346	0,014	0,022
m_r (Kg)	$1,51.10^{-31}$	$5,59.10^{-32}$	$1,13.10^{-31}$	$8,37.10^{-32}$	$9,18.10^{-32}$	$3,15.10^{-31}$	$1,27.10^{-32}$	$1,98.10^{-32}$
ϵ_s / ϵ_o	8,9	13,1	17	30	10	11,1	17,7	14,6
$4. \pi. \epsilon_s$ (C ² /Nm ²)	$9,87.10^{-10}$	$1,45.10^{-9}$	$1,88.10^{-9}$	$3,33.10^{-9}$	$1,11.10^{-9}$	$1,23.10^{-9}$	$1,96.10^{-9}$	$1,62.10^{-9}$
a_B (m)	$2,82.10^{-9}$	$11,25.10^{-9}$	$7,173.10^{-9}$	$17,22.10^{-9}$	$5,22.10^{-9}$	$1,69.10^{-9}$	$66,72.10^{-9}$	$35,41.10^{-9}$
E_B (meV)	28,726	4,894	5,916	1,396	13,797	38,468	0,611	1,395

Tabela B.1 - Raio de Bohr do éxciton e Energia de Rydberg calculados para alguns compostos semicondutores.

$$E_B = \frac{m_r e^4}{2 \hbar^2 (4 \pi \epsilon_s)^2}$$

Eq. B.1

$$a_B = \frac{4 \pi \epsilon_s \hbar^2}{m_r e^2}$$

Eq. B.2

$\hbar = 1,05.10^{-34}$ J.s
 $m_o = 9,11.10^{-31}$ Kg
 $e = 1,60.10^{-19}$ C
 $\epsilon_o = 8,85.10^{-12}$ C²/Nm²
 $4. \pi. \epsilon_o = 1,11.10^{-10}$ C²/Nm²

APÊNDICE C

C - MÉTODO ESTATÍSTICO ANOVA.

Considerando que há duas variáveis em questão como, a espessura do filme é o método de recobrimento, para comparar duas ou mais amostras, o método ANOVA (análise de variâncias), unilateral, é apropriado e representa um método estatístico poderoso [72]. Em geral, a análise de variância, ou anova, é um procedimento de estatística usado para determinar se as médias de duas ou mais amostras foram tiradas de populações com a mesma média. Esta técnica expande-se para os testes de duas médias, como, por exemplo, o teste-t, dada pela distribuição de Student. Se estamos comparando duas médias, o método anova dá o mesmo resultado, que o teste-t para amostras independentes (comparando dois diferentes grupos de observações) ou o teste-f, dada pela distribuição F, para amostras dependentes (comparando duas variáveis em uma única direção de observações). Por isto, primeiro será descrito a distribuição F para depois fazer análises de variância das amostras de filmes sol-gel II.

C.1 - DISTRIBUIÇÃO "F".

A função densidade da variável F é escrita como [72]:

Para $F > 0$

$$f(F) = \frac{\Gamma\left(\frac{\Phi_n + \Phi_d}{2}\right) \cdot \Phi_n^{\frac{\Phi_n}{2}} \cdot \Phi_d^{\frac{\Phi_d}{2}}}{\Gamma\left(\frac{\Phi_n}{2}\right) \cdot \Gamma\left(\frac{\Phi_d}{2}\right)} \cdot \frac{(F)^{\left(\frac{\Phi_n}{2}-1\right)}}{(\Phi_d + \Phi_n \cdot F)^{\frac{\Phi_n + \Phi_d}{2}}} \quad \text{Eq. C.1}$$

Para $F = 0$

$$f(F) = 0 \quad \text{Eq. C.2}$$

Esta distribuição de probabilidade é conhecida como uma distribuição F com Φ_n e Φ_d graus de liberdade, onde Φ_n é o grau de liberdade do numerador; Φ_d é o grau de liberdade do denominador e Γ representa a função gama. Por definição a função gama é expressa por [72]:

$$\Gamma\left(\frac{\Phi}{2}\right) = \left(\frac{\Phi}{2} - 1\right)! \quad \text{Eq. C.3}$$

Para Φ par e $\Phi > 2$ tem-se:

$$\Gamma\left(\frac{\Phi}{2}\right) = \left(\frac{\Phi}{2} - 1\right) \left(\frac{\Phi}{2} - 2\right) \cdots 3 \cdot 2 \cdot 1$$

Para Φ ímpar e $\Phi > 2$ tem-se:

$$\Gamma\left(\frac{\Phi}{2}\right) = \left(\frac{\Phi}{2} - 1\right) \left(\frac{\Phi}{2} - 2\right) \cdots \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\pi}$$

e, portanto,

$$\Gamma(1) = 1 \quad \text{e} \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

A utilidade desta função é apropriada quando se deve tomar decisões sobre as razões de duas amostras de variâncias que será descrito posteriormente. Um esboço da função densidade da variável F é mostrado na figura C.1.

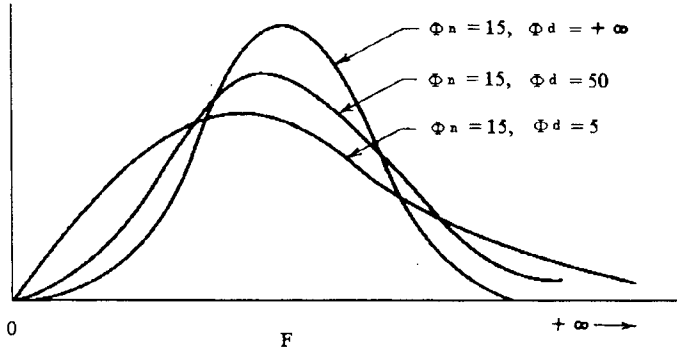


Figura C.1 - Esboço da função densidade da variável F [72].

A probabilidade de que F é maior do que uma constante é representada pela equação abaixo [72]:

$$P (F > F_{\alpha; \Phi_n, \Phi_d}) = \int_{F_{\alpha; \Phi_n, \Phi_d}}^{\infty} f(F) dF = \alpha \quad \text{Eq. C.4}$$

Desta forma, a distribuição F depende de duas variáveis: Φ_n e Φ_d . A tabela C.1 mostra valores de F correspondendo as diferentes probabilidades e valores dos graus de liberdade.

P α	Φ_d	Φ_n									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,1	1	39,86	49,50	53,59	55,83	57,24	58,20	58,91	59,44	59,86	60,19
0,05		161	199	216	225	230	234	237	239	241	242
0,025		648	799	864	900	922	937	948	957	963	969
0,01		4052	4999	5404	5624	5764	5859	5928	5981	6022	6056
0,005		16212	19997	21614	22501	23056	23440	23715	23924	24091	24222
0,1	2	8,53	9,00	9,16	9,24	9,29	9,33	9,35	9,37	9,38	9,39
0,05		18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40
0,025		38,51	39,00	39,17	39,25	39,30	39,33	39,36	39,37	39,39	39,40
0,01		98,50	99,00	99,16	99,25	99,30	99,33	99,36	99,38	99,39	99,40
0,005		198,50	199,01	199,16	199,24	199,30	199,33	199,36	199,38	199,39	199,39
0,1	3	5,54	5,46	5,39	5,34	5,31	5,28	5,27	5,25	5,24	5,23
0,05		10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79
0,025		17,44	16,04	15,44	15,10	14,88	14,73	14,62	14,54	14,47	14,42
0,01		34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,34	27,23
0,005		55,55	49,80	47,47	46,20	45,39	44,84	44,43	44,13	43,88	43,68
0,1	4	4,54	3,78	4,19	4,11	4,05	4,01	3,98	3,95	3,94	3,92
0,05		7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96
0,025		12,22	10,65	9,98	9,60	9,36	9,20	9,07	8,98	8,90	8,84
0,01		21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,55
0,005		31,33	26,28	24,26	23,15	22,46	21,98	21,62	21,35	21,14	20,97
0,1	5	4,06	3,78	3,62	3,52	3,45	3,40	3,37	3,34	3,32	3,30
0,05		6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74
0,025		10,01	8,43	7,76	7,39	7,15	6,98	6,85	6,76	6,68	6,62
0,01		16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05
0,005		22,78	18,31	16,53	15,56	14,94	14,51	14,20	13,96	13,77	13,62
0,1	6	3,78	3,46	3,29	3,18	3,11	3,05	3,01	2,98	2,96	2,94
0,05		5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06
0,025		8,81	7,26	6,60	6,23	5,99	5,82	5,70	5,60	5,52	5,46
0,01		13,75	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87
0,005		18,63	14,54	12,92	12,03	11,46	11,07	10,79	10,57	10,39	10,25
0,1	7	3,59	3,26	3,07	2,96	2,88	2,83	2,78	2,75	2,72	2,70
0,05		5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64
0,025		8,07	6,54	5,89	5,52	5,29	5,12	4,99	4,90	4,82	4,76
0,01		12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62
0,005		16,24	12,40	10,88	10,05	9,52	9,16	8,89	8,68	8,51	8,38
0,1	8	3,46	3,11	2,92	2,81	2,73	2,67	2,62	2,59	2,56	2,54
0,05		5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35
0,025		7,57	6,06	5,42	5,05	4,82	4,65	4,53	4,43	4,36	4,30
0,01		11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81

0,005		14,69	11,04	9,60	8,81	8,30	7,95	7,69	7,50	7,34	7,21
0,1	9	3,36	3,01	2,81	2,69	2,61	2,55	2,51	2,47	2,44	2,42
0,05		5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14
0,025		7,21	5,71	5,08	4,72	4,48	4,32	4,20	4,10	4,03	3,96
0,01		10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26
0,005		13,61	10,11	8,72	7,96	7,47	7,13	6,88	6,69	6,54	6,42
0,1	10	3,29	2,92	2,73	2,61	2,52	2,46	2,41	2,38	2,35	2,32
0,05		4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98
0,025		6,94	5,46	4,83	4,47	4,24	4,07	3,95	3,85	3,78	3,72
0,01		10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85
0,005		12,83	9,43	8,08	7,34	6,87	6,54	6,30	6,12	5,97	5,85
0,1	11	3,23	2,86	2,66	2,54	2,45	2,39	2,34	2,30	2,27	2,25
0,05		4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85
0,025		6,72	5,26	4,63	4,28	4,04	3,88	3,76	3,66	3,59	3,53
0,01		9,65	7,21	6,22	5,67	5,32	5,07	4,89	4,74	4,63	4,54
0,005		12,23	8,91	7,60	6,88	6,42	6,10	5,86	5,68	5,54	5,42
0,1	12	3,18	2,81	2,61	2,48	2,39	2,33	2,28	2,24	2,21	2,19
0,05		4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75
0,025		6,55	5,10	4,47	4,12	3,89	3,73	3,61	3,51	3,44	3,37
0,01		9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,64	4,50	4,39	4,30
0,005		11,75	8,51	7,23	6,52	6,07	5,76	5,52	5,35	5,20	5,09
0,1	20	2,97	2,59	2,38	2,25	2,16	2,09	2,04	2,00	1,96	1,94
0,05		4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35
0,025		5,87	4,46	3,86	3,51	3,29	3,13	3,01	2,91	2,84	2,77
0,01		8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87	3,70	3,56	3,46	3,37
0,005		9,94	6,99	5,82	5,17	4,76	4,47	4,26	4,09	3,96	3,85
0,1	21	2,96	2,57	2,36	2,23	2,14	2,08	2,02	1,98	1,95	1,92
0,05		4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32
0,025		5,83	4,42	3,82	3,48	3,25	3,09	2,97	2,87	2,80	2,73
0,01		8,02	5,78	4,87	4,37	4,04	3,81	3,64	3,51	3,40	3,31
0,005		9,83	6,89	5,73	5,09	4,68	4,39	4,18	4,01	3,88	3,77
0,1	22	2,95	2,56	2,35	2,22	2,13	2,06	2,01	1,97	1,93	1,90
0,05		4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30
0,025		5,79	4,38	3,78	3,44	3,22	3,05	2,93	2,84	2,76	2,70
0,01		7,95	5,72	4,82	4,31	3,99	3,76	3,59	3,45	3,35	3,26
0,005		9,73	6,81	5,65	5,02	4,61	4,32	4,11	3,94	3,81	3,70

Tabela C.1 - Razão F para graus de liberdade do numerador (Φ_n) e graus de liberdade do denominador (Φ_d) com a respectiva probabilidade [70,72].

C.2 - DETERMINAÇÃO DE “F” PELO MÉTODO ESTATÍSTICO ANOVA.

O método realiza uma análise de variância simples, que testa a hipótese de que as médias de várias amostras são iguais. Considerando que H_0 é a hipótese de que a média das espessuras dos filmes de solução sol-gel II são iguais, pode-se dizer que os métodos de recobrimento não são diferentes, entretanto, faz-se necessário considerar um nível de significância “ α ” que é a probabilidade rejeitar a hipótese de que as espessuras dos filmes são iguais, quando na realidade é verdadeira. Para melhor compreensão do método estatístico anova, apresenta-se a seguir a análise entre todas as amostras, na seção C.2.1, e entre duas amostras, seção C.2.2. Os resultados das demais apresentam-se na tabela C.10.

C.2.1 - Análise de variância entre todas as amostras.

O método descrito abaixo é o mesmo que foi aplicado nas demais análises, respeitando as condições preestabelecidas, e consiste em determinar o valor de F observado (F_{obs}) e comparar com o F crítico ($F(\alpha)$), dado na tabela C.1, considerando o nível de significância. Desta forma:

Se $F_{obs} > F(\alpha) \rightarrow$ Rejeita-se H_0 ;

Se $F_{obs} < F(\alpha) \rightarrow$ Aceita-se H_0 .

Condições:

H_0 : As médias das espessuras são iguais;

α : 5%;

Φ_n : (número de amostras - 1) = (5-1) = 4;

Φ_d : {([número de medidas/amostras] - 1). (número de amostras) } = {([5]-1).(5) } = 20

A tabela C.2 mostra a espessura medida dos filmes sol-gel II das amostras analisadas pelo método estatístico anova.

MEDIDA	DTW4	DTW10	STW4	STW10	STW4W10
M ₁	3.311	2.697	455	359	817
M ₂	3.113	2.303	601	392	621
M ₃	3.245	2.072	211	391	523
M ₄	3.245	2.434	195	359	653
M ₅	3.112	2.927	195	359	719
Média (μ)	3.205,2	2.486,6	331,4	372	666,6
Soma (ε)	16.026	12.433	1.657	1.860	3.333

Tabela C.2 - Espessura medida dos filmes sol-gel II das amostras (nm).

Entre amostras					
Somatório da soma (Σ)		Média do somatório (M)			
35.309		7.061,8			
Soma das medidas entre as amostra			Desvio ($\epsilon_i - M$)		Variância ($\epsilon_i - M$) ²
ϵ_1	16.026		8.964,2		80.356.881,6
ϵ_2	12.433		5.371,2		28.849.789,4
ϵ_3	1.657		-5.404,8		29.211.863
ϵ_4	1.860		-5.201,8		27.058.723,2
ϵ_5	3.333		-3.728,8		13.903.949,4
			Soma das variâncias		179.381.207
				N	5
(Soma das variâncias / N) - Resultante 1 (R_1) =					35.876.241,4

Tabela C.3 - Determinação da resultante 1 entre amostras.

Dentro das amostras					
1)	DTW4				
Medida	Espessura (nm)		Desvio (M _i - μ)		Variância
M ₁	3.311		105,8		11.193,64
M ₂	3.113		-92,2		8.500,84
M ₃	3.245		39,8		1.584,04
M ₄	3.245		39,8		1.584,04

M ₅	3.112		-93,2		8.686,24
			Soma das variâncias		31.548,8
2)	DTW10				
Medida	Espessura (nm)		Desvio (M _i - μ)		Variância
M ₁	2.697		210,4		44.268,16
M ₂	2.303		-183,6		33.708,96
M ₃	2.072		-414,6		171.893,16
M ₄	2.434		-52,6		2.766,76
M ₅	2.927		440,4		193.952,16
			Soma das variâncias		446.589,2
3)	STW4				
Medida	Espessura (nm)		Desvio (M _i - μ)		Variância
M ₁	455		123,6		15.276,96
M ₂	601		269,6		72.684,16
M ₃	211		-120,4		14.496,16
M ₄	195		-136,4		18.604,96
M ₅	195		-136,4		18.604,96
			Soma das variâncias		139.667,2
4)	STW10				
Medida	Espessura (nm)		Desvio (M _i - μ)		Variância
M ₁	359		-13		169
M ₂	392		20		400
M ₃	391		19		361
M ₄	359		-13		169
M ₅	359		-13		169
			Soma das variâncias		1.268
5)	STW4W10				
Medida	Espessura (nm)		Desvio (M _i - μ)		Variância
M ₁	817		150,4		22.620,16
M ₂	621		-45,6		2.079,36
M ₃	523		-143,6		20.620,96
M ₄	653		-13,6		184,96

M ₅	719		52,4		2.745,76
			Soma das variâncias		48.251,2
(Somatório da soma das variâncias) Resultante 2 (R ₂) =					667.324,4

Tabela C.4 - Determinação da resultante 2 dentro das amostras.

curso de variação	Resultantes R _i	Graus de liberdade	Média (R _i) / Φ
entre amostras	35.876.241,4	Φ _n = 4	R ₁ / Φ _n = 8.969.060,34
dentro das amostras	667.324,4	Φ _d = 20	R ₂ / Φ _d = 33.366,22
			F = 268,806606

Tabela C.5 - Determinação de F para todas as amostras.

$$F = \frac{(R_1 / \Phi_n)}{(R_2 / \Phi_d)}$$

Eq. C.5

Assim, tem-se:

$F_{obs} = 268,81$
$$\Phi_n = 4$$
$$\Phi_d = 20$$
$$F(5\%) = 2,87 \text{ (tabela C.1)}$$

Logo $F_{obs} \gg F(5\%) \rightarrow$ Rejeita-se H_0 .

Em outras palavras, as amostras são significativamente diferentes. A probabilidade delas serem iguais tende a zero.

C.2.2 - Análise de variância entre duas amostras.

Condições:

H_0 : As médias das espessuras são iguais;

α : 5%;

Φ_n : (número de amostras - 1) = (2-1) = 1;

Φ_d : $\{([número\ de\ medidas/amostras] - 1).(número\ de\ amostras)\} = \{([5]-1).(2)\} = 8$

MEDIDA	DTW4	DTW10
M_1	3.311	2.697
M_2	3.113	2.303
M_3	3.245	2.072
M_4	3.245	2.434
M_5	3.112	2.927
Média (μ)	3.205,2	2.486,6
Soma (ϵ)	16.026	12.433

Tabela C.6 - Espessura medida dos filmes sol-gel II das amostras DTW4 e DTW10 (nm).

Entre amostras					
Somatório da soma (Σ)		Média do somatório (M)			
28459		14229,5			
Soma das medidas entre as amostra			Desvio ($\epsilon_i - M$)		Variância ($\epsilon_i - M$) ²
ϵ_1	16026		1796,5		3227412,25
ϵ_2	12433		-1796,5		3227412,25
			Soma das variâncias		6454824,5
				N	5
(Soma das variâncias / N) - Resultante 1 (R ₁) =					1290964,9

Tabela C.7 - Determinação da resultante 1 entre amostras DTW4 e DTW10.

Dentro das amostras					
1)	DTW4				
	Medida		Desvio ($M_i - \mu$)		Variância
	M_1	3.311	105,8		11.193,64
	M_2	3.113	-92,2		8.500,84
	M_3	3.245	39,8		1.584,04
	M_4	3.245	39,8		1.584,04
	M_5	3.112	-93,2		8.686,24
			Soma das variâncias		31.548,8
2)	DTW10				
	Medida		Desvio ($M_i - \mu$)		Variância
	M_1	2.697	210,4		44.268,16
	M_2	2.303	-183,6		33.708,96
	M_3	2.072	-414,6		171.893,16
	M_4	2.434	-52,6		2.766,76
	M_5	2.927	440,4		193.952,16
			Soma das variâncias		446.589,2
(Somatório da soma das variâncias) Resultante 2 (R_2) =					478.138

Tabela C.8 - Determinação da resultante 2 dentro das amostras DTW4 e DTW10.

curso de variação	Resultantes R_i	Graus de liberdade	Média (R_i) / ϕ
entre amostras	1.290.964,9	$\phi_n = 1$	$R_1 / \phi_n = 1.290.964,9$
dentro da amostra	478.138	$\phi_d = 8$	$R_2 / \phi_d = 59.767,25$
			$F = 21,599871$

Tabela C.9 - Determinação de F para as amostras DTW4 e DTW10.

Assim, tem-se: $F_{obs} = 21,60$

$$\Phi_n = 1$$

$$\Phi_d = 8$$

$F(5\%) = 5,32$ (tabela C.1)

Logo $F_{obs} \gg F(5\%) \rightarrow$ Rejeita-se H_0 .

Em outras palavras, as amostras são significativamente diferentes. A probabilidade delas serem iguais é de 0,165%.

A tabela C.10 mostra os resultados de análises de variância das amostras de filmes sol-gel II, com comparações isoladas e em grupos, com seus respectivos F observados e probabilidades de serem iguais.

Teste ANOVA para as medidas das espessuras na região central das amostras $\alpha = 5\%$				
Amostras	Média	Variância	N	
DTW4	3.205,2	7.887,2	5	
DTW10	2.486,6	11.1647,3	5	
STW10	372	317	5	
STW4	331,4	34.916,8	5	
STW4W10	666,6	12.062,8	5	
As amostras são significativamente diferentes. $F_{obs} = 268,81$, $P = 0$				
Amostras	Média	Variância	N	
DTW4	3.205,2	7.887,2	5	
DTW10	2.486,6	111.647,3	5	
As amostras são significativamente diferentes. $F_{obs} = 21,60$, $P = 0,00165$				
Amostras	Média	Variância	N	
STW10	372	317	5	
STW4	331,4	34.916,8	5	
STW4W10	666,6	12.062,8	5	
As amostras são significativamente diferentes. $F_{obs} = 10,61$, $P = 0,00222$				
Amostras	Média	Variância	N	
STW10	372	317	5	
STW4	331,4	34.916,8	5	
As amostras NÃO são significativamente diferentes. $F_{obs} = 0,234$, $P = 0,642$				
Amostras	Média	Variância	N	
DTW4	3.205,2	7.887,2	5	

STW4	331,4	34.916,8	5	
As amostras são significativamente diferentes. $F_{obs} = 964,71$, $P = 1,25.10^{-9}$				
Amostras	Média	Variância	N	
STW10	372	317	5	
DTW10	2.486,6	111.647,3	5	
As amostras são significativamente diferentes. $F_{obs} = 199,68$, $P = 6,11.10^{-7}$				
Amostras	Média	Variância	N	
*STW4W10E	1.529	4.997	5	
*STW10E	1.699,2	36.401,7	5	
As amostras NÃO são significativamente diferentes. $F_{obs} = 3,50$, $P = 0,098$				

Tabela C.10 - Resultados de análises de variância das amostras de filmes sol-gel
II. * As espessuras dos filmes foram medidos na extremidade da lâmina de vidro.

APÊNDICE D

D - CONSTANTES FÍSICO-QUÍMICAS.

A tabela D.1 mostra a massa molecular e a massa específica de substâncias químicas utilizados em experimentos.

Componente	Fórmula	Massa molecular (g)	Massa específica μ (g/ml)
ACETONA	CH_3COCH_3		
AES	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	222,36	0,95
ÁGUA	H_2O	18,01	1,0
AOT		440	0,9
APS	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	221,36	0,95
BUTANOL	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	74,12	0,81
ETANOL	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	0,785
HEPTANO	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	100,20	
MEOS	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	178,30	0,895
Na_2S	Na_2S	78,04	1,856
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	331,23	4,53
PbS	PbS	239,26	7,5
TEOS	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$	208,33	
TMB	$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	103,91	0,937
ZNP	$\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	327,58	1,044

APS - 3-aminopropiltriethoxysilano.

AOT - Di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio;

Butanol - 1;

Etanol;

H₂O - Água;

Heptano;

MEOS - Metiltriethoxysilano;

Na₂S - Sulfeto de sódio;

Pb(NO₃)₂ - Nitrato de chumbo II;

TEOS - Tetramethoxysilano;

TMB - Trimethylethoxyborate;

ZNP - Propóxido de zircônia IV;

Tabela D.1 - Substâncias químicas utilizadas em experimentos [58-60].